



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“PROPRIEDADES PIEZO, PIROELÉTRICA E DIELÉTRICA DE
COMPÓSITOS CERÂMICA FERROELÉTRICA/POLÍMERO
DOPADOS COM POLIANILINA”**

GILBERTO DE CAMPOS FUZARI JUNIOR

Ilha Solteira – SP
2011



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“PROPRIEDADES PIEZO, PIROELÉTRICA E DIELÉTRICA DE
COMPÓSITOS CERÂMICA FERROELÉTRICA/POLÍMERO
DOPADOS COM POLIANILINA”**

GILBERTO DE CAMPOS FUZARI JUNIOR

Orientador: Prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Ciência dos Materiais e Metalúrgica

Ilha Solteira
Fevereiro, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

F996p Fuzari Junior, Gilberto de Campos.
Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina / Gilberto de Campos Fuzari Junior. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2011.
111 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência do Materiais e Metalúrgica, 2011

Orientador: Walter Katsumi Sakamoto
Inclui bibliografia

1. Compósitos ferroelétricos. 2. Polímeros condutores. 3. Polarização (Eletricidade).



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA


CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: PROPRIEDADES PIEZO, PIROELÉTRICA E DIELETRICA DE COMPÓSITOS
CERÂMICA FERROELÉTRICA/POLÍMERO DOPADOS COM POLIANILINA

AUTOR: GILBERTO DE CAMPOS FUZARI JÚNIOR

ORIENTADOR: Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais ,
Área: ENGENHARIA DE MATERIAIS E METALURGICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos


Profa. Dra. MARIA APARECIDA Z BERTOCHI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química de Araraquara


Prof. Dr. PAULO SÉRGIO VAROTO
Departamento de Engenharia Mecânica / Escola de Engenharia de São Carlos-Usp

Data da realização: 10 de fevereiro de 2011.

*“A mente que se abre a uma nova ideia,
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

*“A tudo que me inspira:
a bondade infinita de meus avós,
o amor incondicional de meus pais,
a amizade de meu irmão;
o carinho e compreensão de meu
grande amor.”*

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre iluminar meu caminho.

A Família que me ampara e me mostra amor incondicional:

Aos meus avós, Carmem e Gabriel, e minha tia Isabel pelo apoio e amor.

Ao meu padrasto Severino, pela amizade e incentivo.

Aos meus pais, Gilberto e Josefina, pelo amor e compreensão, em especial minha mãe, a maior responsável por tudo que sou.

A meu irmão, uma das pessoas que mais amo em minha vida.

A minha segunda família, José Luiz, Rosa, Marco, Sérgio, Paula e Gabi, por todo apoio e afeto.

A meu anjo Poli que sempre me conforta, alegra e me mostra as várias faces do amor.

Aos amigos que enchem a minha alma de todas as emoções possíveis de se sentir:

Aos amigos de laboratório, João Carlos, Michael (grande companheiro também de república), Paulo, Milena, Santim e Ricardo; e de departamento, Adriano (Guaíra), Daniela, Daniel (Goiano), Élio, Fábio, Guilherme Ferreira, Juliana, Márcio, Reginaldo, Salmo, pelo apoio e amizade.

Aos amigos de longa data, Alexandre e Júlio, que mesmo longe, sempre torcem pelo meu sucesso.

Aos amigos desde tempos de graduação, Aline, Augusto, Cícero, Elton, Guilherme (Beaves), por propiciarem momentos valiosos em minha vida, de discussões, reflexões e de risos intermináveis.

Aos amigos de Araraquara: Anderson (grande amigo), Cibele, Gisane, Pedro, Silvia e Tarek, muita comédia com pequenas pitadas de ciência; e aos amigos vizinhos: o casal Rogério e Hitomi e suas filhas Ayume e Tiemi,

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto pela confiança em mim depositada, compreensão e por compartilhar parte de seu grande conhecimento da ciência, do meio acadêmico e da vida.

A todos os professores doutores do Departamento de Física e Química, pela amizade e momentos de discussão e reflexão proporcionados, em especial aos

professores do Grupo de Polímeros: Darcy, Edinilton, Haroldo, Malmonge, Sakamoto, Hermes e Luiz Francisco.

Aos professores doutores do Instituto de Química de Araraquara: Marcelo e Zaghete pelos prazerosos momentos de discussão e descontração, além é claro de se disponibilizarem ao uso de equipamentos de microscopia e de histerese ferroelétrica.

Ao professor doutor Washington Luiz de Barros Melo, por ter viabilizado e auxiliado nas medidas fotopiroelétricas realizadas em seu laboratório na Embrapa em São Carlos.

Ao professor doutor Sílvio Rainho e sua orientada Agda por disponibilizarem o uso do equipamento para medidas térmicas no Departamento de Física, Química e Biologia da Unesp de Presidente Prudente.

Aos membros da banca examinadora, os professores doutores: Elson Longo, Maria Aparecida Zaghete Bertochi, Paulo Sérgio Varoto, José Antônio Malmonge, Walter Katsumi Sakamoto e aos suplentes, professores doutores: Neri Alves, Dante Luis Chinaglia e Luiz Francisco Malmonge. Além é claro do professor doutor Ricardo Tokio Higuti, que foi banca do exame geral de qualificação. A todos meu sincero agradecimento pelo tempo despendido e pelas sugestões de grande valia para o trabalho.

Ao apoio financeiro cedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

A todos os que, de forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho: a seção de pós-graduação, a biblioteca e funcionários do DFQ.

RESUMO

No presente trabalho foram preparados filmes compósitos de PZT/PVDF com PAni por mistura mecânica e posterior prensagem a quente. A PAni foi inserida de duas maneiras distintas no compósito: recobrimo parcialmente os grãos cerâmicos; e disposta separadamente aos grãos. Foram controladas as razões volumétricas dos constituintes dos compósitos e a condutividade da PAni que pode ser controlada pelo seu grau de protonação. A grande vantagem de sistemas com grãos recobertos é garantir a proximidade de canais de condução (ou polarização) com o grão, além de impossibilitar a percolação da fase condutora se o compósito exibir conectividade 0-3. Para o caso das amostras preparadas com PAni (dopada) disposta separadamente do grão, quando o limiar de percolação é alcançado, torna-se impossível o processo de polarização. Para compósitos com grãos recobertos, os melhores resultados em relação às propriedades de eletroatividade (e polarização) são encontrados acima da concentração crítica, onde o padrão de conectividade 0-3 já não é válido. As grandes vantagens obtidas usando compósitos com condutividade controlada são principalmente o tempo mais curto e o campo elétrico inferior usado para a polarização. Os resultados mostraram que é possível obter filmes compósitos com baixo conteúdo de cerâmica recoberta, que apresentem boas propriedades de eletroatividade e flexibilidade. Como uma de suas possíveis aplicações, o compósito mostrou boas propriedades como sensor fototérmico.

Palavras-chaves: Compósitos ferroelétricos. Polímero condutor. Polarização.

ABSTRACT

In the present work composite films of PZT-PAni/PVDF were prepared hot pressing the mixture of components mechanically mixed. The PAni was inserted into the composite by two different ways: partially recovering the ceramic grains; and dispersed separately from the ceramic grains. Volumetric ratio of the single phases of the composite and the electrical conductivity of the PAni were controlled. The advantage of systems with ceramic grains partially recovered is that it allow the neighborhood of conduction channels (or poling) with the ceramic grain, besides to prevent the percolation of the conducting phase if the composite exhibit 0-3 connectivity. For the case of samples prepared with doped PAni dispersed separately from the ceramic grain, the poling process is not able when the limiar of percolation is reached. For composites with partially recovered grains the best results concerned to the electroactive properties (and polarization) are obtained over the critical concentration where the 0-3 connectivity pattern is not valid. The advantages obtained using composite with controlled conductivity are mainly the poling short time of polarization and the lower electric field. The results showed the possibility to obtain composite films with low content of recovered ceramic grain, which shows good electroactive property with flexibility. The composite also showed good properties as photothermal sensor.

Keywords: Ferroelectric composites. Conductive polymer. Polarization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Circuito com um capacitor e fonte de tensão alternada.	17
Figura 2 -	Perda dielétrica.	18
Figura 3 -	Mecanismos de polarização.	21
Figura 4 -	Contribuição à polarização em função da frequência.	22
Figura 5 -	Propagação de onda eletromagnética.	22
Figura 6 -	Ação de um campo elétrico sobre um dielétrico.	24
Figura 7 -	Comportamento da permissividade dielétrica real e imaginária em função da frequência.	27
Figura 8 -	Histerese ferroelétrica.	28
Figura 9 -	Posições dos íons na estrutura Perovskita ideal.	29
Figura 10 -	Posição dos íons para o BaTiO ₃ tetragonal.	30
Figura 11 -	Estrutura cristalina de uma cerâmica ferroelétrica.	30
Figura 12 -	Padrões de conectividade.	36
Figura 13 -	Rede quadrada (a) Percolação por sítio; (b) Percolação por ligação.	42
Figura 14 -	Percolação de quantidade contínua de discos circulares de mesmo tamanho.	43
Figura 15 -	(a) Rede elementar do PVDF fase α ; (b) projeção da rede na conformação tg+tg ⁻ .	45
Figura 16 -	(a) Rede elementar do PVDF na fase β ; (b) cadeia na conformação zigue-zague planar.	46
Figura 17 -	Estados de oxidação da PANi: (a) leucoesmeraldina, (b) esmeraldina e (c) pernigranilina.	49
Figura 18 -	Protonação da PANi.	50
Figura 19 -	Condutividade da PANi em função do pH em meio aquoso de HCl.	50
Figura 20 -	PZT em pó.	52

Figura 21 - Grãos de PZT recobertos com PAni.	53
Figura 22 - Síntese, desdopagem redopagem de grãos de PZT recobertos com PAni.	54
Figura 23 - Filmes de PZT-PAni na matriz PVDF (30% de PZT-PAni em volume).	55
Figura 24 - (a) Filme de PVDF; filmes compósitos de (b) PZT/PVDF 30/70 % de volume; e (c) PZT/PAni/PVDF 28,5/1,5/70 % de volume.	56
Figura 25 - Preparação de compósitos: (a) com grãos recobertos; (b) PZT e PAni dispostos separadamente.	57
Figura 26 - Pastilhas metalizadas preparadas a partir dos pós de PZT e PAni.	59
Figura 27 - Arranjo experimental para medidas de sensor fotopiroelétrico.	61
Figura 28 - Câmara fotopiroelétrica.	62
Figura 29 - Difratoograma de Raios-X do PZT puro, grãos de PZT recobertos com PAni e PAni pura.	66
Figura 30 - FT-IR do PZT puro, grãos de PZT recobertos com PAni e PAni pura.	67
Figura 31 - Análise termogravimétrica de grãos de PZT e grãos cerâmicos recobertos. No inset a análise de perda de massa da PAni.	68
Figura 32 - Imagens de FEG: (a) PZT, (b) PAni e (c) PZT recoberto com PAni.	70
Figura 33 - Pós de PZT-PAni com PAni desdopada (esquerda) e dopada (direita).	71
Figura 34 - Espectro de UV-Vis para PZT-PAni com PAni desdopada e dopada.	72
Figura 35 - Condutividade do PZT-PAni em função do pH em que a PAni foi redopada.	73
Figura 36 - Constante dielétrica em função da frequência das pastilhas de PZT e PZT-PAni com diferentes graus de dopagem.	74
Figura 37 - Imagens de FEG - Problemas de homogeneidade das amostras: (a) imagem de perfil de compósito com 30% em volume de PZT-PAni; (b) imagem amplificada de regiões descontínuas (não uniformes).	75

Figura 38 -	Imagens de FEG (perfil). (a) distribuição de grãos na matriz e (b) presença da cobertura de PANi no grão – compósito com 30% em volume de PZT-PANi.	76
Figura 39 -	Imagem de FEG (perfil) - Distribuição de grãos em compósito com 50% em volume de PZT-PANi.	76
Figura 40 -	Condutividade em função da fração de grãos de PZT recobertos com PANi dopada.	77
Figura 41 -	Condutividade por conteúdo de PANi dopada de filmes compósitos de PZT e PANi dispostos separadamente, mantendo o volume da matriz de PVDF fixo com 70%.	77
Figura 42 -	Modelo bidimensional para configuração interna de compósitos acima do limiar de percolação: (a) para compósitos com PANi disposta separadamente do grão; (b) para compósitos com grãos totalmente recobertos; e (c) para compósitos com grãos de PZT parcialmente recobertos com PANi.	79
Figura 43 -	Ajuste de circuito equivalente para pastilha de PZT com PANi recoberta dopada. Componentes: $R1=1,20 \times 10^4 \Omega$, $Q=7,49 \times 10^{-9}$, $n1=0,75$, $R2=4,00 \times 10^4 \Omega$ e $Q=1,99 \times 10^{-7}$, $n2=0,86$. Especificações da amostra (eletrodo): área = 0,352 cm ² , espessura = 0,080 cm.	80
Figura 44 -	d_{33} x pH de compósitos PZT-PANi/PVDF com 30% em volume de PZT-PANi.	81
Figura 45 -	d_{33} x conteúdo de cerâmica – polarizados sob 5MV/m á 90°C por 15 minutos.	82
Figura 46 -	Condutividade em função da fração de grãos de PZT recobertos com PANi redopada em pH=3,7.	83
Figura 47 -	Corrente de despolarização PZT-PANi/PVDF 30/70v com PANi redopada em pH=3,7.	85
Figura 48 -	Coefficiente piroelétrico de compósitos com 30% em volume de PZT-PANi.	85
Figura 49 -	Coefficiente piroelétrico de compósito PZT-PANi/PVDF com PANi redopada em pH=3,7.	86
Figura 50 -	(a) Tensão de saída em função da frequência e (b) Tensão de saída em função da potência de entrada para diferentes compósitos.	88
Figura 51 -	Tensão de saída em função da potência de entrada para filmes compósitos com PZT recoberto com PANi redopada em pH=3,7.	89

Figura 52 - Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em relação ao tempo de polarização.	90
Figura 53 - Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em relação à temperatura de polarização.	90
Figura 54 - Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em relação ao campo elétrico de polarização.	91
Figura 55 - Histerese ferroelétrica dos compósitos com 30% em volume de inclusão cerâmica ou cerâmica recoberta: (a) PZT/PVDF, (b) PZT-PAni/PVDF desdopada (c) PZT-PAni/PVDF dopada e (d) PZT-PAni/PVDF redopado em pH=3,7.	92
Figura 56 - Diferentes frequências para compósitos PZT-PAni/PVDF desdopada 30/70v.	93
Figura 57 - Medida de histerese ferroelétrica do PVDF.	94
Figura 58 - Permissividade e fator de perda relativos em função da frequência para diferentes compósitos na proporção 30/70 em volume de grãos de inclusão / matriz polimérica.	95
Figura 59 - Permissividade e fator de perda relativos em função da temperatura. À esquerda permissividades relativas: (a) PVDF, (c) PZT/PVDF 30/70, (e) PZT-PAni/PVDF desdopado, (g) PZT-PAni/PVDF redopado em pH=3,7 e (i) PZT-PAni/PVDF dopado. À direita fator de perdas relativos: (b) PVDF, (d) PZT/PVDF 30/70, (f) PZT-PAni/PVDF desdopado, (h) PZT-PAni/PVDF redopado em pH=3,7 e (j) PZT-PAni/PVDF dopado.	97
Figura 60 - Modelo de Poon-Shin para compósitos: (a) PZT/PVDF 20/80v e 30/70v e (b) PZT-PAni/PVDF 20/80v e 30/70v.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Constantes dielétricas de alguns materiais.	26
Tabela 2 -	Relação matricial entre coeficientes piezoelétricos.	33
Tabela 3 -	Medidas de resistências elétricas dos pós.	65
Tabela 4 -	Frequências/atribuições; bandas dos espectros de FTIR para a PAni.	67
Tabela 5 -	Condutividade volumétrica da PAni e PZT.	73
Tabela 6 -	Coefficientes piezoelétricos d_{33} de alguns compósitos.	84
Tabela 7 -	Coefficientes piroelétricos de alguns materiais compósitos à temperatura ambiente.	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
2.1	<i>Dielétricos</i>	17
2.1.1	Do dielétrico perfeito ao dielétrico real	17
2.1.2	Campo elétrico em um dielétrico – a polarização	19
2.1.3	Mecanismos de polarização	20
2.1.4	A permissividade dielétrica	23
2.1.5	Efeitos de ressonância e ruptura	27
2.1.6	Materiais ferroelétricos	28
2.2	<i>O coeficiente piezoelétrico</i>	31
2.3	<i>Compósitos ferroelétricos e compósitos ferroelétricos com inclusão de fase condutora</i>	34
2.4	<i>Conectividade</i>	35
2.5	<i>O coeficiente piroelétrico</i>	37
2.6	<i>A permissividade dielétrica para compósitos</i>	39
2.7	<i>Aplicações de compósitos</i>	39
2.8	<i>Fotopiroeletricidade</i>	41
2.9	<i>Teoria de percolação</i>	42
2.10	<i>O PZT</i>	43
2.11	<i>O PVDF</i>	44
2.12	<i>Polímeros condutores – a polianilina</i>	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	<i>Polianilina (PAni)</i>	51
3.2	<i>PVDF</i>	51
3.3	<i>PZT</i>	52
3.4	<i>Obtenção de grãos PZT recobertos com PAni</i>	52
3.5	<i>Dopagem, desdopagem e redopagem dos grãos PZT recobertos com PAni</i>	53

3.6	<i>Obtenção dos compósitos de PVDF</i>	54
3.7	<i>Impedância</i>	57
3.8	<i>Condutividade DC (corrente contínua)</i>	58
3.9	<i>Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33}</i>	59
3.10	<i>Medidas de histerese</i>	60
3.11	<i>Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC)</i> .	60
3.12	<i>Sensor fotopiroelétrico</i>	61
3.13	<i>Microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV)</i>	63
3.14	<i>Espectroscopia de UV-Vis</i>	63
3.15	<i>Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)</i>	63
3.16	<i>TG-DTA</i>	64
3.17	<i>DRX (Difração de Raios-X)</i>	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	<i>Grãos cerâmicos recobertos com PANi</i>	65
4.2	<i>Sistema PZT-PAni (pó) – dopagem, desdopagem e redopagem</i>	71
4.3	<i>Compósitos</i>	75
5	CONCLUSÃO	100
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
	REFERÊNCIAS	103

Capítulo I

*“Se, a princípio, a ideia não é absurda,
então não há esperança para ela.”*

Albert Einstein

1 INTRODUÇÃO

Compósitos confeccionados com cerâmica ferroelétrica imersa em matriz polimérica são, nos dias atuais, uma alternativa bem estabelecida aos materiais cerâmicos, aos cristais à base de lítio e aos polímeros ferroelétricos. A grande vantagem dos compósitos em relação a cada material distinto é a possibilidade de combinar na medida, para situações específicas, a alta atividade piezo e piroelétrica da cerâmica com a excelente propriedade mecânica do polímero ⁽¹⁻⁴⁾.

Existe uma vasta literatura sobre o preparo e caracterização de compósitos cerâmica/polímero e a quase totalidade dos trabalhos tem como objetivo a aplicação do material como sensor ou atuador ⁽⁵⁻¹⁰⁾. Os resultados mostrados indicam que o material compósito tem potencial aplicação tecnológica em vários campos, por ser obtido na forma de filme flexível. Entretanto, apesar das vantagens que o material compósito apresenta, existe uma dificuldade relacionada à polarização da amostra ⁽¹¹⁾ uma vez que o campo elétrico efetivo para polarizar o grão cerâmico é muito menor que o campo elétrico aplicado.

Uma maneira de melhorar a eficiência da polarização do grão cerâmico é introduzir uma terceira fase no compósito, de forma a criar um fluxo elétrico contínuo entre as partículas ferroelétricas. Alguns trabalhos foram realizados neste sentido, mostrando que a inclusão de uma fase semicondutora facilita o processo de polarização ⁽¹²⁻¹⁴⁾. Entretanto, a influência da fase semicondutora sobre o estado de polarização e sobre a propriedade ferroelétrica do compósito não é bem explicada.

No presente trabalho propõe-se incluir um polímero condutor como a polianilina (PAni) para controlar a condutividade elétrica da matriz polimérica, obtendo compósitos ferroelétricos com diferentes condutividades e estudar o comportamento da polarização e suas propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica. Além disso, pretende-se entender melhor a influência do grau de condutividade elétrica da matriz nessas propriedades, correlacionando propriedades como a condutividade elétrica, a permissividade dielétrica e a polarização do material compósito. O trabalho propõe também uma metodologia para o estudo de limites em que a conectividade 0-3 tem validade. E por fim, a viabilidade do uso deste material como sensor fotopiroelétrico.

No capítulo 2 os conceitos fundamentais de materiais dielétricos, ferroelétricos, polímeros condutores e compósitos ferroelétricos com ou sem fase condutora são discutidos tendo principais trabalhos apontados.

O capítulo 3 mostra os materiais empregados, síntese e formas de obtenção da PAni, do sistema PZT-PAni (grãos de PZT recobertos com PAni) e compósitos tendo como matriz o PVDF, controle de condutividade da PAni por desdopagem e redopagem e principais técnicas empregadas para caracterização dos materiais obtidos.

No capítulo 4 são mostrados os resultados, sendo estes discutidos e em casos a literatura relacionada apontada como referencial para entendimento ou comparação.

No capítulo 5 são mostradas as conclusões permitidas com o trabalho desenvolvido e o capítulo 6 sugestões para próximos trabalhos que podem ser desenvolvidos utilizando-se deste trabalho e completando-o. E por fim, as referências são dispostas no capítulo 7.

Capítulo II

“É a teoria que decide o que podemos observar.”

Albert Einstein

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Dielétricos

2.1.1 Do dielétrico perfeito ao dielétrico real

Ao pensar em um dielétrico perfeito a primeira aplicação é a de um capacitor. Sabe-se que esse dispositivo trata-se de duas faces condutoras – podendo ter as mais distintas formas – preenchidas com um material dielétrico, tendo entre suas várias aplicações, o objetivo simplificado de acumular cargas e conseqüentemente energia. Assim um capacitor perfeito não teria perdas de energia. Dessa maneira imaginando um circuito composto unicamente por uma fonte de tensão alternada $V=V_0\text{sen}\omega t$ e um capacitor de capacitância C (Figura 1):

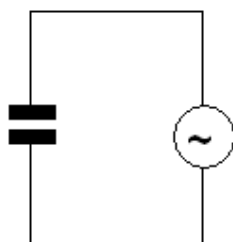


Figura 1 - Circuito com um capacitor e fonte de tensão alternada.

E sabendo que a quantidade de carga Q no capacitor está relacionada com a voltagem da seguinte maneira:

$$Q = CV \quad \text{Eq. 2.2.1.1}$$

E que a intensidade de corrente I_c no capacitor pode ser tomada como:

$$I_c = dQ/dt = \frac{d}{dt}(CV_0 \text{sen} \omega t)$$

$$I_c = \omega CV_0 \cos \omega t = \omega CV_0 \text{sen}(\omega t + 90^\circ) \quad \text{Eq. 2.2.1.2}$$

Pode-se notar que existe uma diferença de fase de 90° entre a corrente e a voltagem.

Entretanto em uma situação real, isso não é observado, e sim o comportamento descrito pelo gráfico que segue:

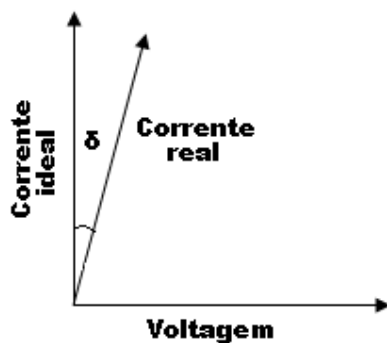


Figura 2 - Perda dielétrica.

Onde a $\tan \delta$ é comumente conhecida como a perda dielétrica.

O fato é que em um dielétrico perfeito não seria levado em conta a entropia do sistema, o que seria uma negligência, a menos que o corpo estivesse no zero absoluto e livre de imperfeições.

Assim somente efeitos capacitivos não poderiam servir de modelo para uma situação real. Portanto efeitos resistivos (e em alguns casos também indutivos) devem ser considerados ⁽¹⁵⁻²¹⁾.

2.1.2 Campo elétrico em um dielétrico – a polarização

Tratando-se de materiais condutores, é conhecido que o acesso de um campo externo é sentido de maneira equivalente em qualquer ponto do corpo, consequência da estrutura de bandas que esses materiais possuem (a existência de elétrons fracamente ligados – elétrons livres). Entretanto, para dielétricos o campo sentido localmente difere do campo externo aplicado. Fato esse que ocorre pelos elétrons estarem fortemente ligados aos átomos, grupos atômicos ou moleculares, tendo como consequência efeitos de polarização ^(15, 22-24).

Do ponto de vista microscópico, o dielétrico sob ação de um campo elétrico pode ter seus dipolos elétricos intrínsecos orientados na direção do campo ou o campo externo pode provocar o aparecimento de dipolos induzidos. A configuração desses dipolos por sua vez gera um campo elétrico contrário ao campo externo (campo de despolarização). Sendo assim o campo em um determinado ponto do dielétrico (campo local) é menor do que o de um campo externo aplicado, já que se trata da resultante entre os dois campos contrários – campo externo e campo de despolarização.

Como a polarização é o principal fenômeno observado no estudo de dielétricos, é necessária a definição dessa grandeza macroscópica. A polarização trata-se na verdade de uma densidade de momentos dipolares. Matematicamente temos:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad \text{Eq. 2.1.2.1}$$

Onde P é a polarização, que relaciona o número de contribuições dipolares em um determinado volume V .

O momento dipolar p é dado pelo produto entre a magnitude das cargas e a distância x entre as mesmas:

$$\vec{p} = e\vec{x} \quad \text{Eq. 2.1.2.2}$$

A equação 2.1.2.1. pode ser então reescrita:

$$P = Nex \quad \text{Eq. 2.2.2.3}$$

Onde N é o número de dipolos por unidade de volume. Embora a notação vetorial tenha sido retirada, o vetor polarização tem a mesma direção e sentido do campo elétrico externo.

2.1.3 Mecanismos de polarização

Já falamos em orientações de dipolos permanentes e indução de dipolos. Entretanto existem contribuições ^(15-17, 21) diferenciadas que se referem às duas:

Polarização eletrônica: sob ação de um campo elétrico, os elétrons respondem de forma a deslocar, provocando uma deformação na nuvem eletrônica. Com a retirada do campo elétrico, os elétrons voltam às suas posições originais. Portanto trata-se de uma indução de dipolos.

Polarização iônica: os íons negativos e positivos deslocam relativamente um ao outro, quando o campo é aplicado. Quando o campo é retirado os íons voltam ao estado inicial.

Polarização por orientação: em alguns materiais como o caso da água e também os ferroelétricos – esses materiais serão discutidos em uma seção posterior – existem dipolos permanentes. Sem a aplicação de um campo a soma das contribuições dipolares desses materiais pode ser nula, entretanto quando aplicado um campo esses dipolos podem se orientar e dependendo as condições em que forem orientados, se manterem dessa forma, mesmo após a retirada desse campo. O que acontece é que com a aplicação de um campo elétrico, as forças elétricas provocam torques até que os vetores momento de dipolo estejam na mesma direção e sentido do campo. No caso da soma das contribuições dipolares desses materiais não ser nula (apresentarem polarização residual), diz-se que os materiais apresentam **polarização espontânea**.

Polarização por cargas espaciais: essa polarização ocorre de forma a causar o acúmulo de cargas em regiões de um dielétrico com diferentes resistividades. Esses materiais são chamados multifásicos.

Os diferentes mecanismos de polarização podem ser visualizados na Figura 3:

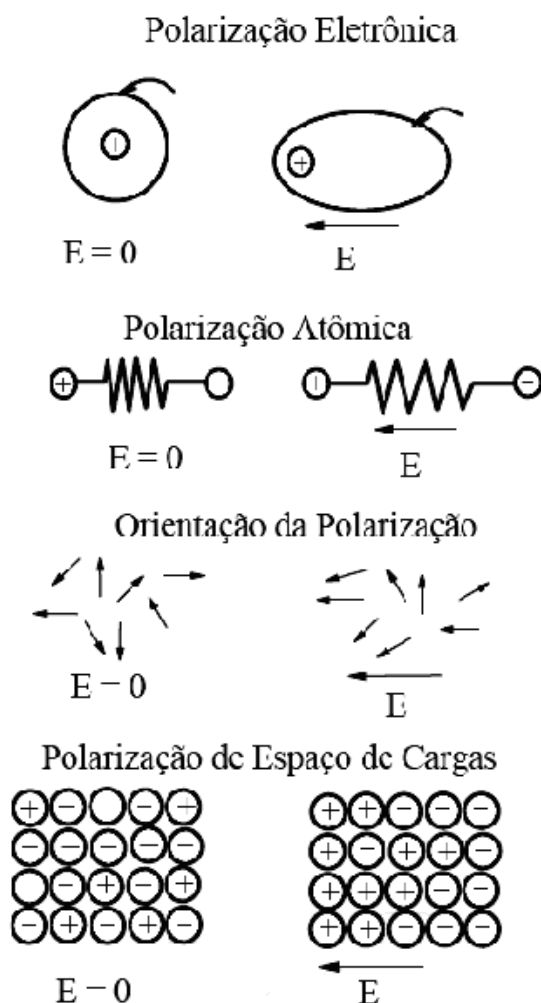


Figura 3 - Mecanismos de polarização.

Entretanto, como notar as diferentes contribuições devido aos diferentes entes envolvidos na polarização? Em primeiro lugar note que com um campo devido a uma corrente contínua (DC), essas contribuições não poderiam ser distinguidas. O primeiro passo então é a utilização de um campo alternado (AC), e daí facilmente poder-se-ia perceber que para todas as frequências, os elétrons, principalmente pela sua baixa massa, respondem ao campo externo. O mesmo já não acontece com os íons que contribuirão em faixas de frequência mais baixas, os dipolos intrínsecos, mais baixas ainda, e finalmente as cargas espaciais que só contribuirão em frequências bem baixas. Ainda as cargas espaciais podem ter contribuições diferenciadas e essas também podem ser distinguidas por meio da frequência. Pode-se observar o comportamento da polarização com a frequência pela representação gráfica da Figura 4.

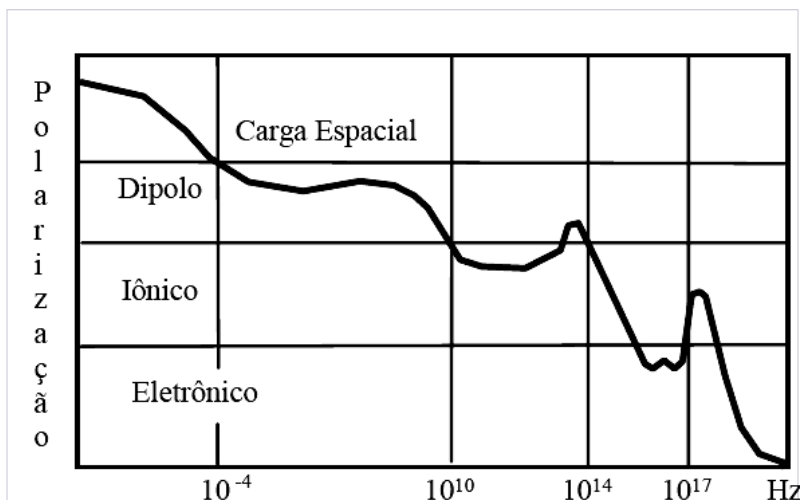


Figura 4 – Contribuição à polarização em função da frequência.

Algo que se deve atentar é que uma fonte de campo AC não precisa necessariamente ser uma fonte de tensão elétrica. Qualquer radiação, como luz, micro-ondas, ultravioleta (UV), ondas de rádio, infravermelho entre outros são compostas por um campo elétrico oscilante e um campo magnético também oscilante ortogonais entre si e em relação à propagação (Figura 5), situação essa a qual permite a propagação mesmo sem um meio material, já que é de conhecimento que segundo as relações de Maxwell a alteração do fluxo de campo elétrico gera um campo magnético e por sua vez a modificação de um fluxo de campo magnético gera um campo elétrico ⁽²²⁻²⁴⁾.

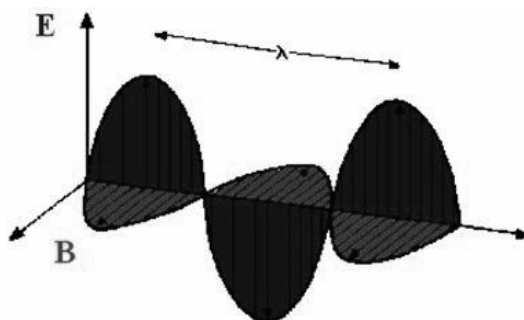


Figura 5 – Propagação de onda eletromagnética.

Portanto, as diferentes contribuições podem ser analisadas segundo uma grande faixa do espectro eletromagnético.

Ao nos restringirmos às frequências mais baixas, as quais podem ser produzidas por fontes de tensão, poderemos diferenciar as contribuições dipolares e as de cargas espaciais, usando modelos simples como Debye e Cole ^(15, 18-21). Debye propôs a comparação dos efeitos elétricos característicos das amostras com um circuito equivalente, levando em conta que a amostra teria uma parte associada à resistência e obviamente uma parte capacitiva, por se tratarem de materiais dielétricos, com cálculos simplificados de impedâncias. Cole com o mesmo paradigma, por meio de manipulações matemáticas chegou às relações de impedância configurando semicírculos, sendo que cada semicírculo caracterizaria uma determinada contribuição com a sua frequência natural característica. Assim além de caracterizar o que seria contribuição dipolar e de cargas espaciais, as últimas também poderiam ser separadas como já apontado acima. Contribuições intragranulares, de interfaces de grãos, interface com os eletrodos, ou mesmo a presença de poros, trincas ou qualquer que seja as interfaces de diferentes resistividades podem ser distinguidas pela proposta de Cole ⁽¹⁸⁻²¹⁾.

2.1.4 A permissividade dielétrica

O termo permissividade é apresentado nas relações de Coulomb e de Maxwell. O termo é primeiramente conhecido como permissividade elétrica ϵ . No caso específico para dielétricos é designada por permissividade dielétrica. Para o vácuo, normalmente emprega-se ϵ_0 .

Cargas elétricas em um dielétrico podem ser deslocadas na direção de um campo elétrico. Se o campo elétrico for removido, as cargas elétricas retornam ao estado inicial. A aplicação de tensão provoca o surgimento de um campo elétrico E no vácuo e a polarização P em um dielétrico. A soma destes dois efeitos é chamada de deslocamento dielétrico D , e dada pela relação matemática.

$$D = \epsilon_0 E + P \quad \text{Eq. 2.1.4.1}$$

Sabendo que a polarização está relacionada com o campo elétrico por um coeficiente χ , denominado susceptibilidade, tem-se:

$$P = \chi E \quad \text{Eq. 2.1.4.2}$$

Substituindo a equação 2.1.4.1. em 2.1.4.2. tem-se:

$$D = \epsilon E \quad \text{Eq. 2.1.4.3}$$

Sendo:

$$\chi = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1 \right) \epsilon_0 \quad \text{Eq. 2.1.4.4}$$

Assim o deslocamento dielétrico, que é uma grandeza que caracteriza explicitamente materiais dielétricos, tem sua magnitude dependente de ϵ . Portanto a permissividade dielétrica é o parâmetro macroscópico normalmente utilizado para caracterização de dielétricos. Algo a ser ressaltado é que normalmente esse valor não é constante, podendo mudar com a variação do campo aplicado (frequência) e fatores externos como a temperatura.

Em um dielétrico polar o campo elétrico tende a orientar os dipolos na direção do campo. Com o campo removido os dipolos podem perder a orientação devido à flutuação térmica ^(15, 23, 24).

Muitos dielétricos possuem uma relação linear entre o deslocamento dielétrico e o campo elétrico produzido no material dielétrico. A Figura 6 ilustra a ação do campo elétrico sobre um dielétrico.

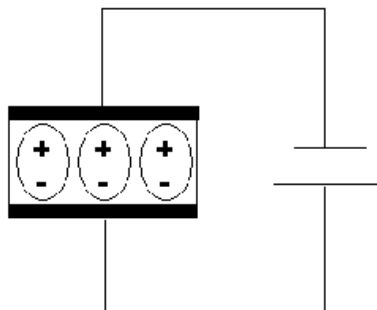


Figura 6 - Ação de um campo elétrico sobre um dielétrico.

Qualquer dielétrico, com eletrodos depositados sobre suas faces, pode ser tratado como um capacitor.

Já foi visto pela equação 2.2.1.1 a relação entre a carga de um capacitor e a diferença de potencial a que está sujeito.

Para uma dada tensão elétrica aplicada a carga Q é a soma de duas componentes: Q_0 , que é a carga armazenada sobre os eletrodos, se eles forem separados pelo vácuo, e Q_d que depende da polarização do dielétrico.

$$Q = Q_0 + Q_d \quad \text{Eq. 2.1.4.5}$$

Uma das mais importantes características dielétricas, frequentemente utilizada no estudo de materiais é representada pela constante dielétrica ou permissividade relativa K , definida por:

$$K = \frac{Q}{Q_0} \quad \text{Eq. 2.1.4.6}$$

A equação 2.1.4.6., também pode ser escrita como:

$$K = \frac{CV}{C_0V} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{Eq. 2.1.4.7}$$

onde C_0 é a capacitância de um capacitor com vácuo entre as suas placas.

Comumente utiliza-se a constante dielétrica ou permissividade dielétrica relativa, por se tratar de uma grandeza adimensional. Apesar de ser chamada de constante, como visto para a permissividade, essa pode depender da frequência do campo e da temperatura.

Pode-se escrever a constante dielétrica no plano complexo. Normalmente coloca-se uma determinada grandeza neste plano para separar efeitos adversos. Assim a parte real da constante dielétrica refere-se à contribuição para a polarização (armazenamento de cargas), que é exatamente o que caracteriza os materiais dielétricos, enquanto a parte imaginária refere-se a um efeito “adverso”, a condução

(ou perda, já que se refere especificamente a defasagem caracterizada por uma resistência):

$$K = K' - iK'' \quad \text{Eq.2.1.4.8}$$

Segue uma tabela com valores de constante dielétrica para alguns materiais poliméricos e cerâmicos.

Tabela 1 - Constantes dielétricas de alguns materiais ⁽²⁵⁾.

Material	Constante dielétrica	
	60 Hz	1 MHz
Cerâmicas		
Cerâmicas de titanato	–	15 – 10000
Mica	–	5.4 – 8.7
Esteatita (MgO-SiO ₂)	–	5.5 – 7.5
Vidro de cal de soda	6.9	6.9
Porcelana	6.0	6.0
Sílica fundida	4.0	3.8
Polímeros		
Fenol formaldéido	5.3	4.8
Poliestireno	2.6	2.6
Polietileno	2.3	2.3
Politetrafluoroetileno	2.1	2.1

Nota-se que para frequências distintas esses valores podem ser diferentes. Isso, porque, como já mencionado, certos entes podem contribuir para fenômenos relacionados à polarização somente em determinadas frequências.

2.1.5 Efeitos de ressonância e ruptura

Nas discussões precedentes é possível notar a forte dependência da polarização e condução com a frequência do campo externo aplicado. E pela Figura 7 é possível perceber que existem regiões definidas onde picos na polarização (ou constante dielétrica real) são evidenciados. Isso porque nesses pontos a frequência natural dos entes envolvidos para a polarização seria exatamente igual à frequência do campo externo aplicado. Estes picos aparecem exatamente na fronteira de regiões onde as contribuições de maior inércia passam a não existir com o aumento de frequência. Em teoria, estes pontos alcançariam valores infinitos para a polarização (e condução) – o que é conhecido por catástrofe da polarização. Muito embora, na prática não é o que ocorre, justamente pelo fato do material apresentar imperfeições. Qualquer imperfeição, seja por presença de uma impureza ou vacância, teria uma frequência natural diferente do resto do sólido, provocando dispersões na rede (se for o caso de um material cristalino) por intermédio dos chamados fônons ^(15, 24). Essas dispersões levam exatamente ao pico para a perda dielétrica ou a condução de corrente AC.

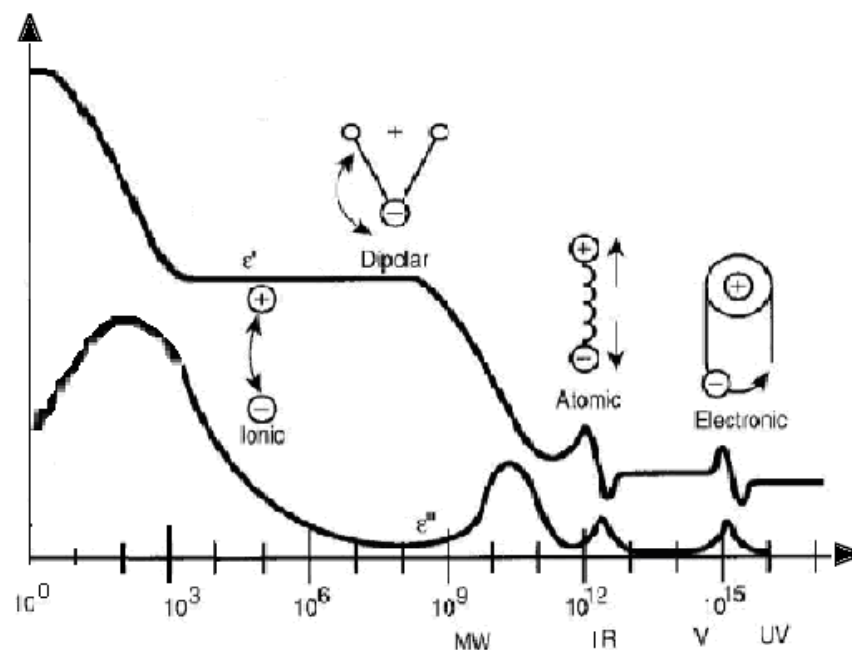


Figura 7 - Comportamento da permissividade dielétrica real e imaginária em função da frequência.

Valores ressonantes ou campos elétricos (AC ou DC) muito intensos podem levar materiais dielétricos a se romperem. Esse fenômeno é conhecido como ruptura

dielétrica. Para o caso de sólidos e líquidos pode haver uma liberação forte de energia na forma de som, calor ou luz. Para o caso de gases pode haver efeitos chamados de avalanche e dependendo da intensidade do campo levar à formação de um plasma ^(15, 22).

2.1.6 Materiais ferroelétricos

Em um material ferroelétrico o centro de cargas positivas não coincide com o centro de cargas negativas, resultando em materiais formados por dipolos intrínsecos. Entretanto, pelas disposições aleatórias desses dipolos, as contribuições de momento de dipolo se anulam. Desta forma com a aplicação de campo elétrico capaz de provocar torques nos dipolos, a amostra pode ser polarizada e assim permanecer, mesmo após a retirada do campo. Deve ser atentado que normalmente não ocorrem rotações individualizadas dos dipolos, e sim grupos de dipolos com momentos de dipolo resultantes que sofrem essa rotação. Esses grupos são comumente chamados de domínios ^(15, 24-26).

Pela Figura 8 observa-se um gráfico de polarização por campo elétrico aplicado. Esse gráfico é conhecido como laço de histerese e ilustra exatamente que em um ferroelétrico existe uma polarização remanescente. Obviamente num cristal normal tal efeito não poderia ser observado.

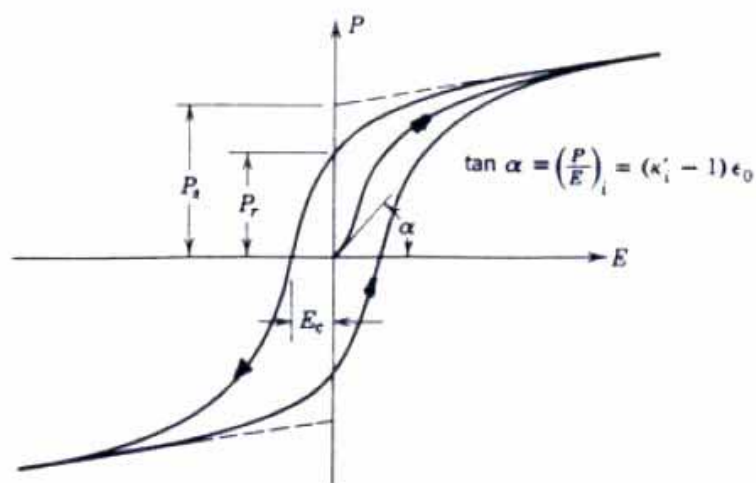


Figura 8 - Histerese ferroelétrica.

No material ferroelétrico a polarização espontânea pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico, denominado campo coercitivo (E_c). Para campos mais elevados, atinge-se a polarização de saturação (P_s) e removendo-se o campo aplicado, a polarização não retorna ao valor nulo, definindo a chamada polarização remanescente (P_r).

Nesses materiais existem temperaturas em que ocorrem transformações de fases estruturais. Para materiais ferroelétricos existe a fase ferroelétrica e paraelétrica. A fase paraelétrica representa a ausência do efeito ferroelétrico para esses materiais. A temperatura em que ocorre essa transição é conhecida como temperatura crítica ou mais comumente temperatura de Curie.

Como exemplos de alguns materiais ferroelétricos podem ser citados: o Titanato de Bário ($BaTiO_3$), o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) e o sal de Rochelle (tetrahidrato, tartrato de potássio e sódio) ^(27, 28).

No caso do Titanato de Bário, por exemplo, podemos observar a estrutura perovskita como ilustrado na Figura 9.

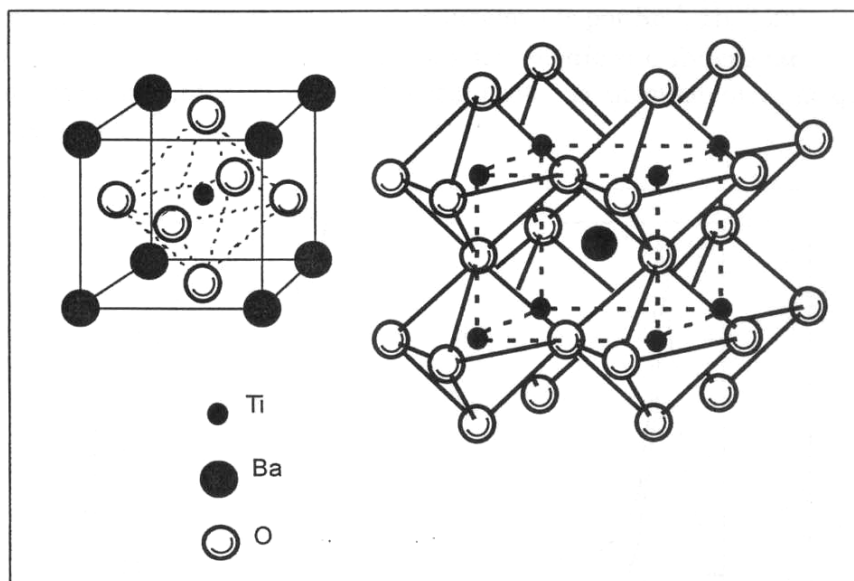


Figura 9 - Posições dos íons na estrutura Perovskita ideal.

Acima de 120°C (temperatura de Curie), esse material tem uma estrutura cúbica estável (Figura 9). Abaixo de 120° o material passa a ter estrutura tetragonal, onde o íon Ti^{+4} pode se situar em duas posições. Como nenhuma dessas posições está no centro da célula unitária, o centróide das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, formando um dipolo elétrico (Figura 10). Embora esse

deslocamento seja inferior a uma pequena fração de Angstrom, é muito maior que os deslocamentos iônicos que ocorre na maior parte dos sólidos. Como resultado, teremos um momento de dipolo intenso para a célula unitária, o que leva o BaTiO_3 a ter uma constante dielétrica muito elevada.

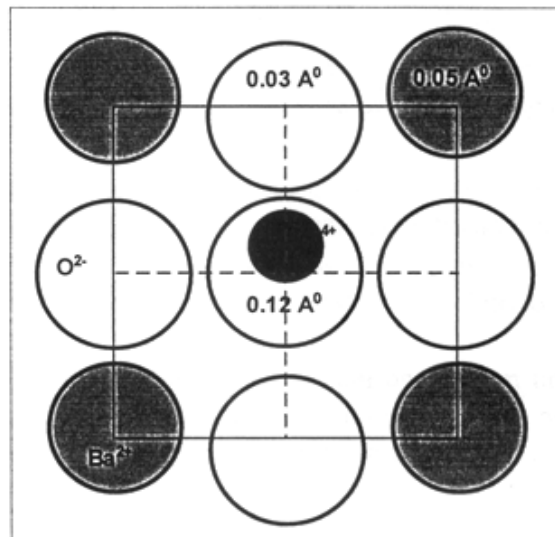


Figura 10 - Posição dos íons para o BaTiO_3 tetragonal.

Para o PZT e cerâmicas ferroelétricas em geral têm-se o padrão similar ao titanato de bário. A figura a seguir ilustra de forma mais geral a situação:

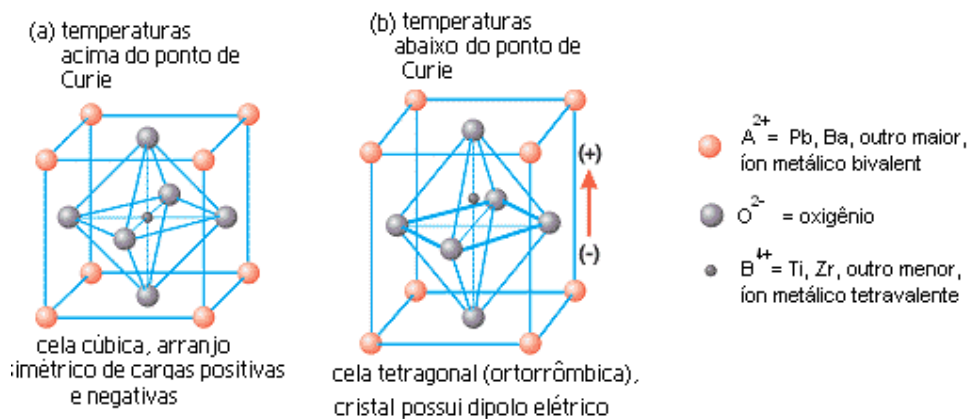


Figura 11 - Estrutura cristalina de uma cerâmica ferroelétrica ⁽²⁹⁾.

Observa-se que abaixo da temperatura de Curie o material apresenta uma assimetria no centro de cargas.

Além disso, temos propriedades que são consequências da ferroeletricidade, embora possam aparecer em materiais não ferroelétricos. Trata-se da piezo e piroeletricidade ^(14, 30). Materiais ferroelétricos sempre detêm piezo e piroeletricidade, embora materiais piezo ou piro nem sempre são ferroelétricos.

Alguns materiais tornam-se eletricamente polarizados quando sujeitos a uma tensão mecânica, ou ao sofrerem uma deformação mecânica quando colocados sob a ação de um campo. Quando o efeito é linearmente proporcional à causa, o fenômeno é chamado de piezoeletricidade.

O fenômeno de piroeletricidade consiste numa variação na polarização elétrica resultante de variações na temperatura.

A grande diferença entre os dois efeitos é que a piezo consiste em um efeito primário, enquanto a piroeletricidade pode residir de um efeito secundário em relação ao primeiro. Em outras palavras, enquanto a piezo depende de uma deformação mecânica direta, a piroeletricidade pode ser consequência da dilatação ou contração do material (efeito mecânico) resultante da diferença de temperatura a qual ocasiona a variação de potencial ou vice-versa. A piroeletricidade pode também aparecer sem dilatação ou contração do material, como uma variação na entropia ou configuração interna do material.

É importante ressaltar nesse ponto que a piezoeletricidade e a piroeletricidade (ou mesmo a permissividade) são tratados matematicamente como tensores. Fisicamente uma grandeza tensorial aparece devido à anisotropia do material, ou seja, o fato do material apresentar propriedades diferentes dependendo da direção escolhida. Então, torna-se interessante não apenas a aplicação de um estímulo em uma determinada direção e leitura da resposta na mesma direção, mas leituras em distintas direções. Assim, tendo como exemplo a piezoeletricidade, podemos comprimir um material em uma determinada direção e ler a resposta de um campo elétrico em outra.

2.2 O coeficiente piezoelétrico

O efeito piezoelétrico pode ser entendido como a conversão de energia mecânica em energia elétrica (direto) ou a conversão de energia elétrica em energia

mecânica (inverso). Assim as condições de contorno elásticas são importantes quando um campo elétrico é aplicado e similarmente, as condições de contorno elétricas são importantes quando é aplicada uma tensão mecânica sobre a amostra ⁽³⁰⁾.

Em relação às condições elásticas são dois os estados considerados: amostra presa e amostra livre. Numa amostra presa, sempre que um campo elétrico é aplicado, um sistema de tensões mecânicas aparece para evitar alterações na deformação da amostra, como se todas as superfícies fossem presas a um meio de rigidez infinita. No estado livre o meio comporta-se como se tivesse uma capacidade infinita de se deformar, ficando livre de tensões mecânicas externas.

Analogamente, a amostra é dita presa eletricamente quando não há polarização ou quando a polarização é constante. Pode-se conseguir isso, aplicando um campo contrário que neutraliza a polarização causada pela tensão mecânica. No estado eletricamente livre, o meio circunvizinho à amostra tem susceptibilidade infinita. Esta condição é obtida tornando toda a superfície da amostra uma equipotencial, curto-circuitando seus eletrodos.

A combinação das variáveis elásticas (tensão X e deformação x) e variáveis dielétricas (deslocamento elétrico D e campo elétrico E) define o coeficiente piezoelétrico ⁽²⁸⁻³²⁾:

$$d = \left(\frac{\partial D}{\partial X} \right)_E = \left(\frac{\partial x}{\partial E} \right)_X \quad \text{Eq. 2.2.1}$$

Os sub-índices indicam a grandeza nula ou mantida constante.

De forma simplificada, considerando a simetria do material, as seguintes equações podem ser dispostas:

$$D = d_{ij} X + \varepsilon_{ij} E \quad \text{Eq. 2.2.2}$$

$$x = s_{ij} X + d_{ij} E \quad \text{Eq. 2.2.3}$$

A primeira equação refere-se ao efeito piezoelétrico direto e a segunda ao efeito inverso sendo s o coeficiente de elasticidade.

Substituindo a relação 2.2.2 em termos da polarização e desconsiderando na Eq. 2.2.3 tensões mecânicas aplicadas, tem-se:

$$P_i = \sum d_{ij} X_j \quad \text{Eq. 2.2.3}$$

$$x_j = d_{ij} E_i \quad \text{Eq. 2.2.4}$$

$$i = 1, 2, 3$$

$$j = 1, \dots, 6$$

Sendo que 1, 2, 3 representam as direções x , y , z e 4, 5, 6 representam o cisalhamento em torno das direções x , y , z .

Pode-se representar, portanto as relações piezoelétricas em notação matricial:

Tabela 2 - Relação matricial entre coeficientes piezoelétricos.

		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
P_1	E_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
P_2	E_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
P_3	E_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

O coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} é uma das principais propriedades exploradas, já que a resposta à aplicação de pressão ou campo elétrico se dá na mesma direção que o estímulo.

2.3 Compósitos ferroelétricos e compósitos ferroelétricos com inclusão de fase condutora

Cerâmicas ferroelétricas mostram notáveis propriedades dielétricas, piezo e piroelétricas. Entretanto, tais materiais possuem baixa resistência mecânica, o que pode restringir seu uso em determinadas aplicações da engenharia. Alternativas a serem consideradas é o emprego de polímeros ferroelétricos, como por exemplo, o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) em sua fase β ^(29, 33), copolímeros de fluoreto de vinilideno com trifluoretileno (PVDF/TrFE) ou tetrafluoretileno PVDF/TeFE, ou ainda polímeros polares como copolímeros de cianeto de vinilideno com vinil acetato (PVDCN/VAc), nylon 11, ou cloreto de polivinila (PVC) ⁽³³⁾. Ainda assim, apesar de apresentarem boas propriedades mecânicas exibem baixas propriedades relacionadas à eletroatividade, além de alguns casos exigirem condições especiais de síntese.

Outra opção é o adicionamento de particulados de cerâmica ferroelétrica em matriz polimérica, ou seja, a constituição de um compósito. A vantagem é que a fabricação do compósito pode se dar pela simples dispersão dos particulados durante a polimerização, fusão ou dissolução do polímero, podendo ajustar com o controle da composição, dependendo da finalidade para a qual o compósito for criado, as propriedades elétricas e mecânicas.

Compósitos ferroelétricos têm recebido grande atenção desde as publicações de Skinner e Newnham ^(34, 35), nas quais expõem boas propriedades piezoelétricas de compósitos PZT/polímero para aplicação como transdutores. Desde então estudos desses compósitos vêm sendo realizados visando também aplicações como atuadores e sensores ^(5, 7-10, 36, 37).

Entretanto, a performance dos compósitos é limitada pela desigualdade dielétrica entre a alta permissividade dielétrica das partículas de cerâmica ferroelétrica e a baixa permissividade da matriz polimérica, o que dificulta sua polarização.

O processo de polarização de compósitos se dá por meio de cargas espaciais na fase polimérica que se deslocam e acumulam-se nas interfaces partículas-matriz (razão essa para um longo tempo de polarização). As cargas de interface

estabilizam a orientação dipolar na fase cerâmica e aumentam o campo local na fase cerâmica e a eficiência de polarização^(5, 7-10, 30, 34-37). Assim o impasse encontrado na utilização de compósitos reside principalmente na dificuldade de sua polarização.

Para superar esta deficiência, muitos pesquisadores tentaram melhorar a eficiência do campo de polarização dopando o compósito com uma terceira fase semicondutora^(11, 12, 38). Mais recentemente foram usados polianilina (PAni) para mudar a condutividade do compósito^(39, 40) e alguns artigos foram escritos sobre o aumento do efeito de condutividade elétrica na propriedade de eletroatividade de compósitos ferroelétricos de conectividade 0-3^(14, 41, 42). Os principais resultados se referem à minimização do tempo e campo de polarização. Essa minimização ocorre pelo ganho de mobilidade de cargas na matriz polimérica com o aumento da condutividade.

De acordo com Wong e Shin⁽¹⁴⁾ o tempo de relaxação τ das cargas de interface depende da condutividade σ e da permissividade ε dos constituintes do compósito, sendo um aspecto importante a ser levado em conta no processo de polarização. Este tempo de relaxação pode ser escrito:

$$\tau = \frac{\phi 3\varepsilon_p + (1-\phi)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_p)}{\phi 3\sigma_p + (1-\phi)(\sigma_c + 2\sigma_p)} \quad \text{Eq.2.2.1}$$

onde os subscritos c e p referem-se as fases cerâmica e polímero, respectivamente e ϕ é a fração volumétrica de cerâmica. Aumentando a condutividade elétrica da fase de polímero, o tempo de relaxação pode ser reduzido, ou seja, o processo de polarização pode ser executado em um intervalo de tempo menor.

2.4 Conectividade

Algo importante no estudo de compósitos é saber como as fases estão dispostas nos compósitos. Newnham⁽³⁵⁾ propôs dez diferentes formas de dispor compósitos constituídos por duas fases (Figura 12), as quais são denominadas padrões de conectividade.

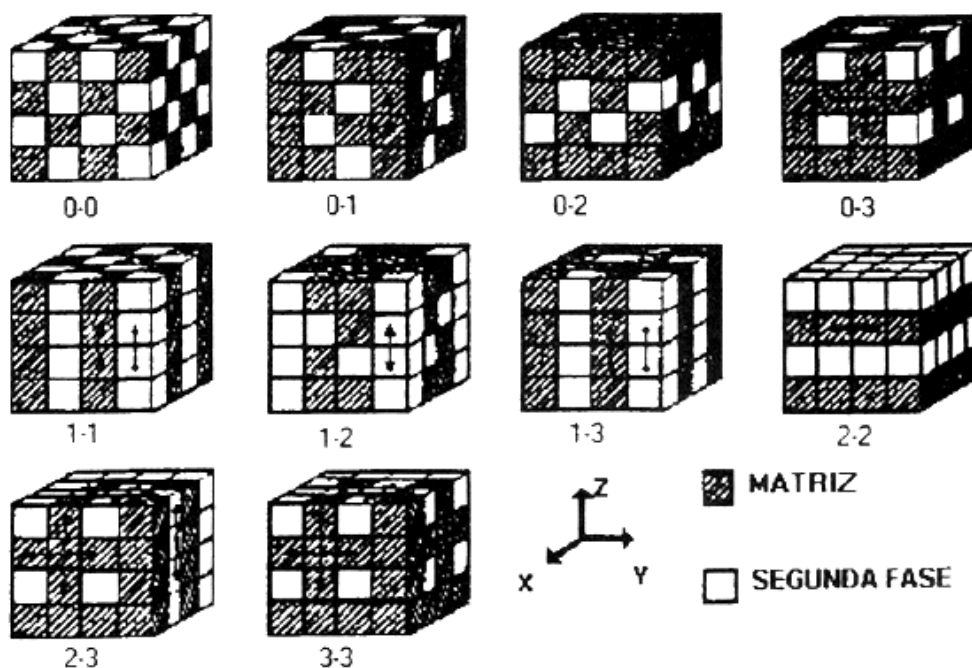


Figura 12 - Padrões de conectividade.

Entre os padrões pode ser destacada a conectividade 0-3, já que se trata de um modelo mais simples, constituindo em dispersar grãos (no caso de PZT ou PZT/PAni), na matriz polimérica que é auto-conectada nas três dimensões. Não há contato algum entre os grãos cerâmicos. Assim para o caso do trabalho proposto, se a dispersão de grãos cerâmicos recobertos com PAni configurar-se com conectividade 0-3 há garantia de que a fase condutora não percole.

É importante destacar que o campo elétrico sentido pela cerâmica no compósito (campo elétrico local) difere do campo externo aplicado, e este campo local está relacionado à matriz polimérica. Existem modelos, como os de Furukawa^(2, 44) e Yamada⁽³⁶⁾ que explicam a dependência de campos locais em função das fases envolvidas e da geometria dos grãos dispersos no polímero.

Alguns modelos como o de Maxwell-Wagner⁽³⁸⁾ mostram que um compósito de conectividade 0-3 pode ter seu processo de polarização otimizado, alterando a condutividade da vizinhança dos grãos cerâmicos. Isso ocorre porque o fluxo elétrico que permeia o dielétrico é maior. O fenômeno pode ser expresso por:

$$\frac{E_L}{E_0} = \frac{\sigma_p}{\sigma_c} \quad \text{Eq 2.4.1}$$

Sendo:

E_L = campo elétrico local

E_0 = campo elétrico aplicado

σ_p = condutividade do polímero

σ_c = condutividade da cerâmica

2.5 O coeficiente piroelétrico

Piroeletricidade é a resposta elétrica de um material polar como um resultado da mudança na temperatura. A resposta piroelétrica pode se dar devido a: cargas produzidas com a mudança na polarização pela variação da temperatura quando as dimensões do material são fixadas, sendo nesse caso um efeito piroelétrico primário; ou ainda quando o material tem suas dimensões alteradas devido à expansão térmica resultando numa contribuição adicional de carga induzida piezoeletricamente, nesse caso sendo um efeito secundário ⁽⁴⁵⁾. A medida do coeficiente piroelétrico é obtida por meio da corrente de despolarização do material. Maiores detalhes são mostrados na seção 3.11.

O coeficiente piroelétrico p de um compósito de partículas cerâmicas piroelétricas com coeficiente piroelétrico p_c e permissividade relativa ϵ_c disposta em uma matriz (polimérica) com permissividade dielétrica ϵ_p pode ser expressa pela seguinte relação:

$$p = \frac{\epsilon - \epsilon_p}{\epsilon_c - \epsilon_p} p_c \quad \text{Eq.2.5.1}$$

Onde ϵ é a permissividade dielétrica efetiva do compósito. Modelos efetivos para ϵ são sempre dependentes da forma e distribuição dos constituintes, ou seja, para ϵ não existe uma fórmula geral como para p . Trabalhos recentes mostram que o modelo de Poon-Shin ⁽⁴⁶⁾ tem propiciado ótimos resultados para compósitos 0-3 mesmo com alta fração volumétrica de cerâmica ^(13, 47, 48). Nesse modelo o deslocamento elétrico numa inclusão típica é aproximado para ser a soma dos deslocamentos devido ao meio e as inclusões, as quais são tratadas como uma matriz de dipolos elétricos aleatoriamente distribuídos ⁽⁴⁶⁾. Uma fórmula simples da

constante dielétrica efetiva para compósitos binários com conectividade 0-3 é então derivada, chegando a:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p} = 1 + \frac{\phi(\varepsilon_c / \varepsilon_p - 1)}{\phi + (1 - \phi)[(\varepsilon_c / \varepsilon_p)(1 - \phi) + \phi + 2]/3} \quad \text{Eq.2.5.2}$$

Φ é a fração volumétrica dos grãos cerâmicos. Relacionando as equações 2.5.1 e 2.5.2, tem-se:

$$P = \frac{3\phi}{3\phi + (1 - \phi)[\varepsilon_c / \varepsilon_p + 2 - \phi(\varepsilon_c / \varepsilon_p - 1)]} P_c \quad \text{Eq.2.5.3}$$

Segundo a Eq. 2.5.3 pode-se notar que para fabricação de um compósito altamente sensor piroelétrico, ou seja, que torne p máximo, deveria ser escolhido uma matriz polimérica com ε_p tendendo a infinito. Porém, isso faria com que a impedância do material sensor fosse a zero juntamente com a força piroelétrica que pode ser acoplada a um resistor de armazenamento externo. Assim deve-se escolher um ε_p para qual uma máxima força piroelétrica pode ser acoplada em um resistor de armazenamento externo. Isso conduz a:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_c \sqrt{\frac{1 - \phi^3}{4 + 6\phi - \phi^3}} \quad \text{Eq.2.5.4}$$

Para um compósito com 30% em volume de cerâmica, a permissividade dielétrica da matriz teria que ter aproximadamente 40% da permissividade dielétrica das partículas cerâmicas.

Para partículas de titanato zirconato de chumbo (PZT) dispersadas em um polímero, esta condição não pode ser encontrada. Isso porque a permissividade do polímero é muito baixa, resultando numa desigualdade dielétrica significativa nos compósitos de cerâmica / polímero. Porém, é possível introduzir uma condutividade de corrente contínua (DC) σ dopando a matriz de polímero e elevando a parte imaginária da frequência circular ω para o valor dado por:

$$\varepsilon = \varepsilon'_p - i\varepsilon''_p - i\sigma / \omega \quad \text{Eq.2.5.5}$$

Como ε_p da matriz dopada na Eq.2.5.5 é complexo e dependente da frequência, o coeficiente piroelétrico do compósito na Eq.2.5.3 também fica complexo e dependente da frequência.

2.6 A permissividade dielétrica para compósitos

Como já discutido, conhecer o comportamento da permissividade (ou constante dielétrica) é um aspecto importante, especialmente porque pode dar informações relevantes, como distinguir as diferentes contribuições de portadores de cargas, assim entendendo processos de condução e polarização dos materiais.

A permissividade teórica de um compósito homogêneo e com conectividade 0-3 pode ser pré-determinada usando as equações de Bruggeman^(37, 49) como mostrado abaixo:

$$\frac{\varepsilon_c - \varepsilon}{\varepsilon_c - \varepsilon_p} = (1 - \phi) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p} \right)^{1/3} \quad \text{Eq.2.6.1}$$

Onde os subscritos c e p se referem à inclusão de partículas e a matriz, respectivamente, e ϕ é a fração volumétrica da inclusão no compósito. Lau *et. al.*⁽³⁷⁾ obtiveram excelente relação entre essa teoria e os resultados obtidos com compósitos de PZT/PU. É importante destacar que o bom ajuste dessa teoria implica que o compósito apresente uma boa conectividade 0-3 e homogeneidade.

Entretanto, para encontrar ε é necessário resolver uma equação não linear. Isto limita seu uso em situações onde uma expressão simples e explícita é mais desejável. Como visto no tópico anterior, uma boa alternativa que vem sendo empregada, com resultados satisfatórios para compósitos de conectividade 0-3 é o modelo de Poon-Shin.

2.7 Aplicações de compósitos

As cerâmicas ferroelétricas são vastamente empregadas como capacitores e dispositivos de memórias, aplicações garantidas por estes materiais possuírem alta constante dielétrica e polarização remanescente. Entretanto, a falta de formabilidade devido a pouca flexibilidade dos materiais cerâmicos restringe em muito suas

aplicações. Compósitos de cerâmica dispersos em matriz polimérica vêm sendo empregados em utilizações como transdutores e atuadores ^(5-10, 36). Os transdutores têm como fim a conversão de alguma forma de energia em outra e mais especificamente os atuadores, os quais transformam um sinal mecânico em elétrico e em casos vice-versa. Um atuador pode ser, por exemplo, um dispositivo para posicionar objetos com extrema precisão ⁽⁵⁾.

Já que os compósitos podem converter energia mecânica em elétrica, e possuem propriedades mecânicas otimizadas, atualmente vários pesquisadores têm feito pesquisas neste sentido ⁽⁵⁰⁾. Conhecida como *energy harvesting* (coleta de energia) este é um tipo de “geração” de energia limpa, isto é, que não interfere de maneira a causar danos severos ao ambiente. O problema é que a energia “gerada” ainda é baixa, mas a possibilidade de se aproveitar a energia de pessoas ou veículos trafegando é promissora.

Estes materiais são sensíveis a mudanças, por exemplo, de pressão. Além de que vimos ser sensíveis também à mudanças de temperatura e que a origem desta sensibilidade aparece (especificamente no material ferroelétrico) devido à configuração interna do compósito. Assim qualquer fator externo que provocar alguma mudança na entropia do sistema tem como resposta um sinal elétrico resultante. Claro que este fato é esperado de qualquer material, seja ele ferroelétrico ou não, o problema é que para um material não ferroelétrico a resultante do sinal de resposta é nula (ou não linear), assim como seria para um material ferroelétrico (cerâmica ou compósito) se não fosse realizado previamente o alinhamento de domínios (ou grupos de dipolos). Assim materiais compósitos vêm sendo vastamente estudados e em casos empregados como sensores de pressão, de temperatura, de umidade, fotoacústicos, fototérmicos, de radiações ionizantes ou não ^(8, 31, 51-52). A grande vantagem da utilização destes materiais invés das cerâmicas, além das já mencionadas relacionadas às propriedades mecânicas, é que os compósitos apresentam muitas vezes figuras de mérito superiores. Isso porque apesar das cerâmicas possuírem maiores coeficientes piroelétricos, elas também possuem alta constante dielétrica ^(8, 31, 51-52).

2.8 Fotopiroeletricidade

Sobre uma amostra piroelétrica, com ambas as faces metalizadas, incide-se luz modulada sobre uma das faces e esta é absorvida. A absorção de luz por um filme sensor e conversão da energia não radioativa em calor aumenta a temperatura da superfície iluminada do filme. Este aumento resulta em uma diferença de potencial entre as superfícies do sensor devido ao efeito piroelétrico ^(51, 53-56).

A responsividade R_v é definida como o sinal gerado quando o detector é exposto a uma radiação modulada. Ela pode ser expressa ^(51, 53):

$$R_v = \frac{V_0}{I_\omega} = \frac{\eta}{cA\varpi} FOM_p \quad \text{Eq. 2.8.1.}$$

Sendo V_0 a voltagem ou tensão elétrica de saída, I_ω a potência de entrada η a fração absorvida da energia incidente, c o calor específico, A a área do eletrodo e FOM_p a figura de mérito e ω a frequência angular.

A figura de mérito trata-se do principal fator para saber se o material é um bom sensor (piroelétrico) ou não. Trata-se da razão entre o coeficiente piroelétrico p e a permissividade ϵ do material ^(51, 53-56):

$$FOM_p = \frac{p}{\epsilon} \quad \text{Eq. 2.8.2.}$$

Sendo assim, cerâmicas ferroelétricas podem ter coeficientes piroelétricos altos, mas como sua constante dielétrica também é alta, a razão acaba sendo pequena. Em outro extremo, compósitos ou mesmo polímeros piroelétricos podem ter coeficientes piroelétricos baixos, mas como suas permissividades são baixas, os coeficientes piroelétricos em muitas vezes acabam sendo próximos ou maiores que o das cerâmicas puras. Isso acontece, por exemplo, com o PZT e seus compósitos ⁽⁵¹⁾.

2.9 Teoria de percolação

Entende-se por percolação um modelo padrão para sistemas desordenados, com aplicações difundidas na natureza. No caso específico de materiais compósitos são modelos de difusão de alguma fase normalmente condutora elétrica em outra não condutora. O limiar de percolação é atingido quando pelo menos um caminho condutor é criado ao longo do compósito. Este caminho pode ser criado pela formação de agrupamentos aumentados em tamanho (conexões) e quantidade com o aumento da concentração da fase condutora. A concentração na qual ocorre a percolação é denominada crítica ⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾.

Podem ser destacados dois tipos de análise na teoria de percolação para sistemas ordenados: por sítio (Figura 13(a)), na qual grupos (atômicos ou moleculares) ocupam posições específicas (sítios) de forma aleatória em uma rede com probabilidade p ; e por ligação (Figura 13(b)), na qual as ligações entre os sítios são aleatoriamente ocupadas com probabilidade q . A concentração crítica para uma rede quadrada é em torno de 0,592746 para percolação por sítio e 0,5 para percolação por ligação. Já para uma rede cúbica simples é consideravelmente menor, de 0,3116 para a teoria por sítio e 0,2488 para a teoria por ligação ⁽⁵⁷⁾.

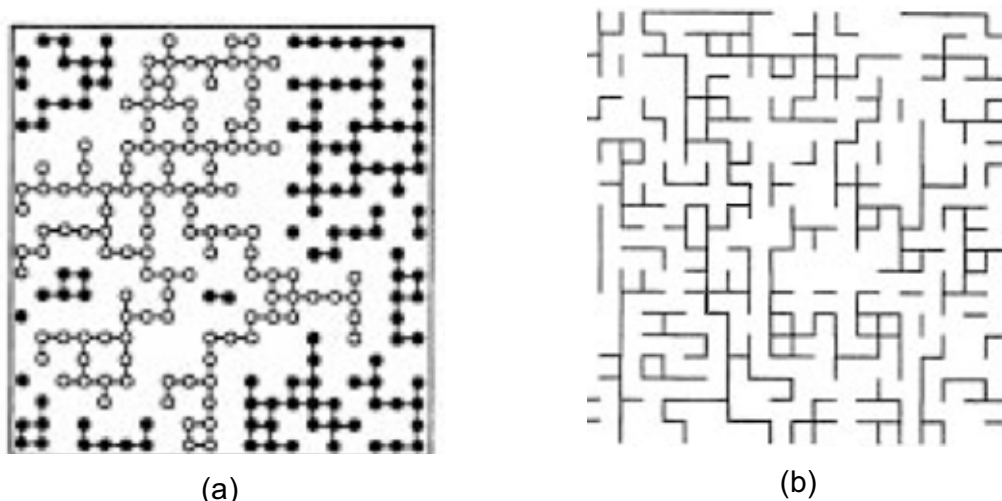


Figura 13 - Rede quadrada (a) Percolação por sítio; (b) Percolação por ligação ⁽⁵⁷⁾.

Entretanto, o exemplo mais comum é a percolação de um *continuum* (quantidade contínua), onde as posições dos dois componentes de uma mistura

aleatória não são restritas aos sítios de uma rede regular. Este é o caso para a grande maioria de compósitos com matriz polimérica ⁽⁵⁷⁾. Como exemplo, a figura a seguir ilustra a percolação de discos circulares de mesmo tamanho:

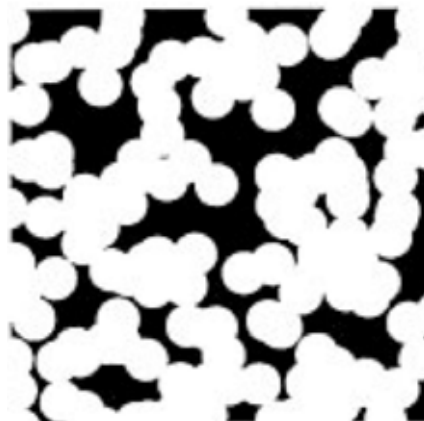


Figura 14 - Percolação de quantidade contínua de discos circulares de mesmo tamanho ⁽⁵⁷⁾.

Comparada com percolação por sítio ou ligação, sua concentração crítica é bem menor, 0,312, quando os círculos têm mesmo raio dispostos em uma matriz quadrada. E generalizando para três dimensões, esferas dão lugar aos discos dispostos agora em um cubo, e sua concentração crítica é reduzida a 0,034 ⁽⁵⁷⁾.

2.10 O PZT

O titanato zirconato de chumbo $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT) é uma solução sólida entre o zirconato de chumbo e o titanato de chumbo que pertence à classe das perovskitas. Esta estrutura é uma combinação da estrutura cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada. Numa análise mais cuidadosa (Figura 11), verifica-se que diferentes átomos ocupam as posições dos vértices (A), do centro da célula (B), e do centro das faces (O^{2-}). Como resultado, esta estrutura é um exemplo da rede cúbica de Bravais, com cinco íons (1 A, 1 B e 3 O) por cela unitária. Quando a estrutura perovskita apresenta Zr^{4+} na posição (B), tem-se a fase romboédrica PbZrO_3 . Já quando Ti^{4+} ocupa o sítio (B) da estrutura perovskita, tem-se a presença da fase tetragonal PbTiO_3 ⁽⁶⁰⁾.

O PZT é uma cerâmica que apresenta comportamento ferroelétrico, o que permite importantes aplicações tecnológicas em transdutores, amplificadores e sensores ⁽⁶¹⁾. Possui alto valor da constante dielétrica (> 1000) ⁽³²⁾, alta densidade ($\rho = 7,9 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$) ⁽³²⁾ e temperatura crítica elevada (em torno de 360°C) ⁽²⁹⁾.

2.11 O PVDF

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um termoplástico com excelentes propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, além de se mostrar resistente a ataques de diversos produtos químicos ⁽⁶²⁾. Formado por unidades repetidas de $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-)_n$, apresenta peso molecular em torno de 10^5 g/mol . Dependendo da forma de obtenção ou história térmica, o PVDF pode possuir grau de cristalinidade de 45 a 60%, temperatura de fusão (T_m) na faixa de 165 a 179°C e a temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -34°C . Sua estrutura cristalina é esferulítica (formada por lamelas cristalinas radiais). A faixa de temperatura de fusão relativamente baixa e algumas das propriedades já descritas garantem ao polímero fácil processamento por fusão e mistura mecânica, o que significa grande vantagem em termos de produção em grande escala. O PVDF também pode ser processado por *casting*, dos quais podem resultar filmes finos.

Quanto à estrutura molecular, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias ⁽⁶²⁻⁶⁸⁾. Esses dipolos são formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e flúor. Pode assim formar quatro fases estruturais distintas α , β , γ e δ , que podem ser interconvertidas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica ⁽⁶²⁾.

A fase α é a mais comum, sendo essa apolar, obtida comumente pelo resfriamento de fundido. A fase β (polar) é de grande atrativo técnico-científico devido à sua alta atividade piezo e piroelétrica dentre os polímeros.

A fase α pode produzir filmes orientados por estiramento a temperaturas superiores a 120°C . A cristalização em solução com DMF (N,N dimetilformamida) ou DMA (N, N -dimetilacetamida) a temperaturas entre 80 e 120°C também produzem essa fase ⁽⁶³⁾. Nesta fase, as cadeias dispõem-se em uma estrutura conformacional

do tipo tg+tg-, com as moléculas na forma helicoidal, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia. Esta fase é apolar devido ao empacotamento das cadeias que resulta em momentos dipolares dispostos paralelamente, porém opostos ⁽⁶²⁾. A Figura 15(a) ilustra a projeção da cadeia tg+tg-, com seus momentos de dipolos indicados por setas pontilhadas e a Figura 15(b) apresenta uma vista da fase α segundo Bachmann e Lando ⁽⁶⁴⁾, onde as cadeias estão representadas por linhas sólidas e pontilhadas.

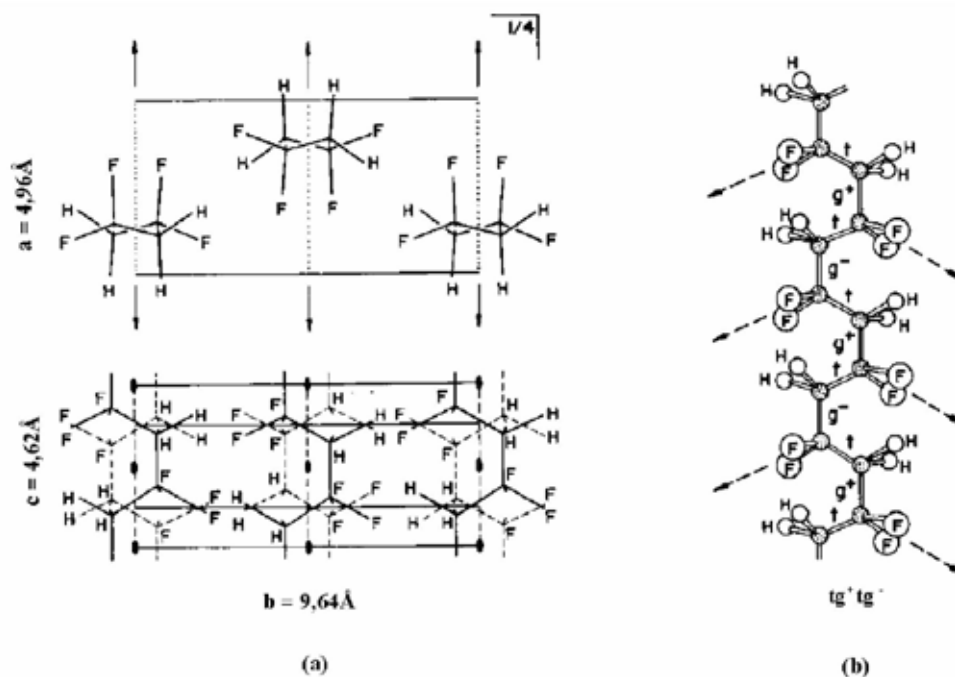


Figura 15 - (a) Rede elementar do PVDF fase α ; (b) projeção da rede na conformação tg+tg-.

A fase β é geralmente obtida pelo estiramento mecânico da fase α em condições adequadas de temperaturas ⁽⁶⁵⁾. Song *et al.* ⁽⁶⁶⁾ obtiveram o PVDF na fase β por cristalização a partir do fundido a uma alta taxa de resfriamento e Gregório *et al.* ⁽⁴⁶⁾ também obtiveram esta fase a partir da solução com DMF ou DMA a temperaturas inferiores a 70°C . As linhas contínuas e tracejadas na Figura 16(a) ilustram a disposição das cadeias numa célula unitária da rede na fase β . Nesta fase, as cadeias seguem uma conformação zigue-zague ^(62, 67), como ilustra a Figura 16(b). Esta conformação confere ao PVDF momentos de dipolos elevados, normais à cadeia, que valem $7,0 \times 10^{-28} \text{ C.cm}$ por monômero.

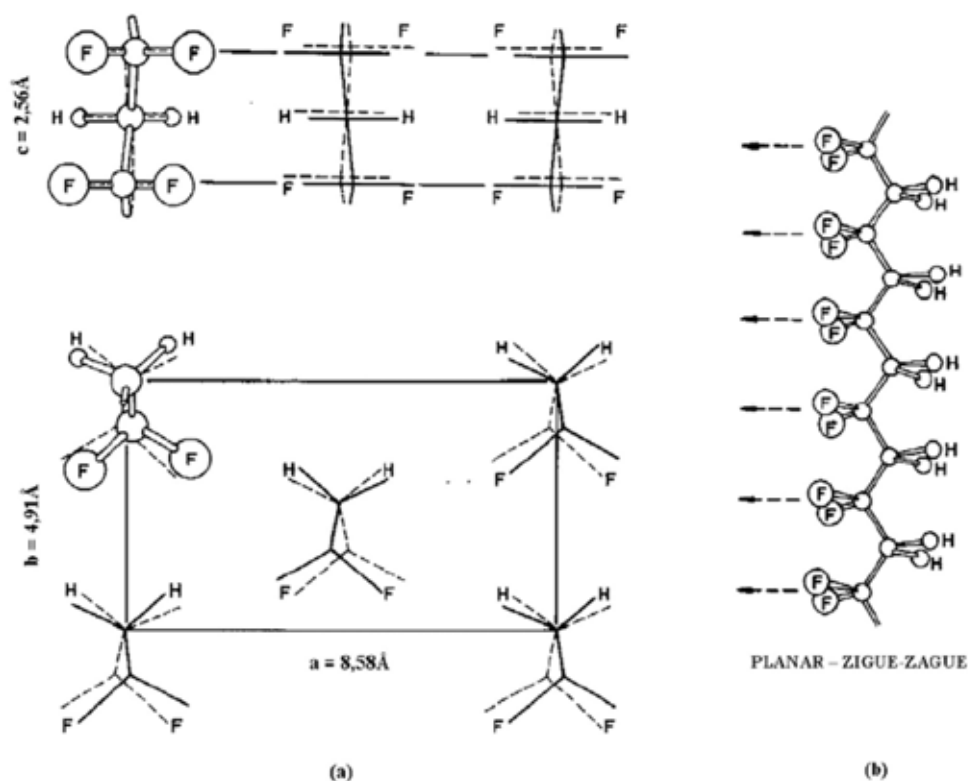


Figura 16 - (a) Rede elementar do PVDF na fase β ; (b) cadeia na conformação zigue-zague planar.

As formas γ e δ são menos comuns e não interessam ao trabalho proposto.

2.12 Polímeros condutores – a polianilina

A descoberta dos polímeros intrinsecamente condutores (PICs) teve início acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976⁽⁶⁹⁾. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), um estudante de Shirakawa produziu um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. Posteriormente, estudos realizados pelo próprio Shirakawa levaram à otimização em relação à condutividade do poliacetileno⁽⁷⁰⁾. Estava aberta a possibilidade de materiais orgânicos apresentarem condutividades consideráveis. Anos posteriores à descoberta da condutividade do poliacetileno, prosseguiram-se descobertas de outros polímeros condutores, dentre os quais a polianilina (PAni), que apesar de sua

síntese ser conhecida desde 1862, só após a observação da propriedade de condução do poliacetileno, passou a ser de grande interesse científico e tecnológico. Esses materiais (polímeros intrinsecamente condutores) passaram a ser chamados por grande parte da comunidade científica de metais sintéticos ⁽⁷¹⁾.

Os polímeros intrinsecamente condutores (PICs) são formados por cadeias hidrocarbônicas, contendo duplas ligações C = C formando um sistema conjugado (elétrons π). Os polímeros condutores passam de isolantes a condutores por meio de processos de oxidação e redução do sistema π conjugado, o que resulta na formação de um íon radical polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. As reações de oxidação-redução são efetuadas por agentes de transferência de carga, ou agentes dopantes, os quais promovem uma transição eletrônica do estado isolante para o estado eletricamente condutor ⁽⁷²⁾.

Inicialmente propôs-se que as propriedades elétricas desses materiais poderiam ser descritas pelo Modelo de Bandas, semelhante aos semicondutores inorgânicos. Neste modelo, a oxidação ou redução da cadeia polimérica causaria a remoção de elétrons da banda de valência ou adição de elétrons na banda de condução. Entretanto, esse modelo foi abandonado já que a condutividade dos PICs não poderia ser associada a elétrons desemparelhados, e sim a portadores de carga de spin zero ⁽⁶⁹⁻⁷⁸⁾.

Para explicar a condutividade do poliacetileno Su *et al.* ⁽⁶⁵⁾ propuseram que durante o processo de polimerização poderia haver a formação de defeitos estruturais na cadeia. Tais defeitos, os sólitons, são cargas deslocalizadas na cadeia que provocam a formação de níveis permitidos de energia dentro do *gap*. Assim, quando a cadeia polimérica é oxidada ou reduzida formam-se sólitons iônicos, mostrando que a condução eletrônica envolve somente bandas preenchidas no estado fundamental ⁽⁷²⁾.

No caso da polianilina e outros polímeros cíclicos, as duas possíveis formas de ressonância (aromática e quinônica) não são energeticamente equivalentes, sendo chamados de não degenerados ⁽⁷²⁾. Em polímeros com estados fundamentais não degenerados, o mecanismo de condução se dá via polarons e bipolarons (defeitos). Os polarons estão associados a: localização de uma carga na cadeia polimérica, a uma distorção na cadeia e a criação de estados eletrônicos localizados no *gap*, devido ao deslocamento energético acima da banda de valência e abaixo da

banda de condução. No caso da oxidação, há transferência de um elétron da cadeia polimérica para o estado polarônico mais próximo, havendo uma redistribuição dos elétrons, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos ⁽⁷¹⁻⁷⁷⁾.

Quando um segundo elétron é removido da cadeia, pode-se ter duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polarônico ou é removido do estado polarônico existente. No último caso, ocorre a formação de um bipolaron. A formação de um bipolaron é favorecida em relação à formação de dois polarons, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal. Portanto, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade; entretanto, de forma diferente aos semicondutores. Os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas, e sim estados polarônicos: os polarons e bipolarons localizados no *gap* ⁽⁷¹⁻⁷⁷⁾.

Entretanto, o modelo de polárons e bipolarons explica apenas a condução intra-molecular da PANi. Para condução intermolecular os portadores de carga terão que saltar (*hopping*) ou atravessar (tunelamento) barreiras de potencial ⁽⁷⁹⁾.

Os graus de oxidação e protonação da polianilina propiciam um material com maior ou menor condutividade ou mesmo isolante.

A presença do átomo de nitrogênio entre os anéis fenis da macromolécula de polianilina confere a cadeia uma flexibilidade química que leva à existência de vários estados fundamentais que correspondem a diferentes estados de oxidação do polímero. Os diferentes estados de oxidação da PANi são designados pelos termos: leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina ⁽⁷²⁾. A Figura 17 ilustra os três estados de oxidação mais importantes da polianilina.

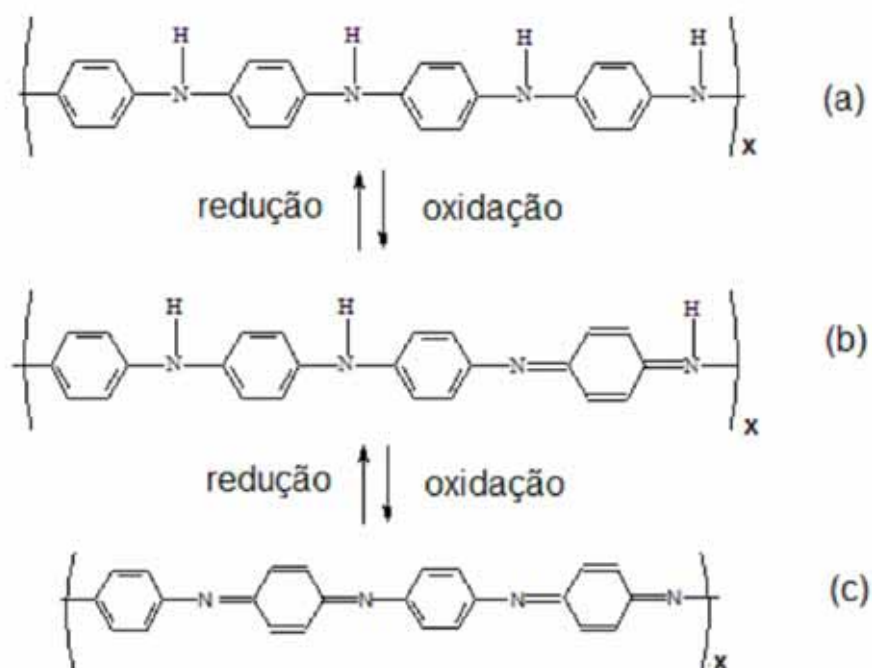


Figura 17 - Estados de oxidação da PANi: (a) leucoesmeraldina, (b) esmeraldina e (c) pernigranilina ⁽⁷²⁾.

A esmeraldina é a única forma de oxidação que pode apresentar condutividade quando protonada (sal de esmeraldina).

A protonação ou dopagem é um processo reversível que ocorre sem alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Consiste na adição de prótons à cadeia por um agente dopante, provocando o deslocamento de elétrons do sistema π .

A protonação ⁽⁷¹⁾ da base esmeraldina (azul) em solução aquosa de HCl (ácido clorídrico) $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ produz um aumento de 10 ordens de grandeza na condutividade, levando a formação do sal de esmeraldina (verde na forma dopada). A Figura 18 ilustra o processo de dopagem da PANi por protonação, utilizando ácido clorídrico como dopante.

Reversivelmente pode-se ter a desprotonação da PANi em solução alcalina.

A síntese da PANi pode se dar por dois métodos: síntese química ou eletroquímica. A síntese química ocorre em meio ácido com a utilização de agentes oxidantes ⁽⁷²⁾, sendo comum a utilização de solução de ácido clorídrico (com pH entre 0 e 2) e perodissulfato de amônio. A síntese eletroquímica ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, ITO condutor ou outros materiais ⁽⁷¹⁾.

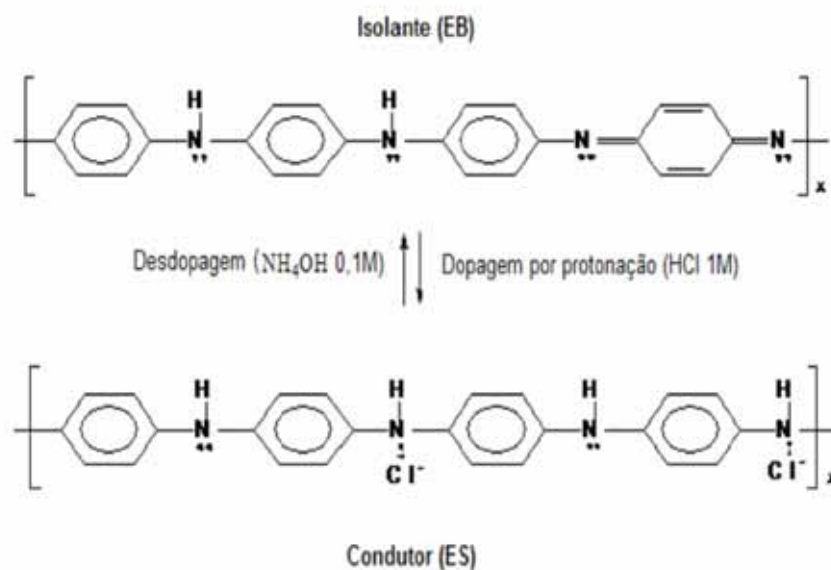


Figura 18 – Protonação da PANi⁽⁷²⁾.

A PANi pode então ter sua condutividade controlada pelo pH do meio⁽⁶⁹⁻⁸²⁾, sendo que em meios mais ácidos – pH abaixo de 4.0 - ela começa a sofrer o processo de dopagem ou redopagem, tendo sua condutividade aumentada gradativamente com o decréscimo do pH, como ilustra a Figura 19.

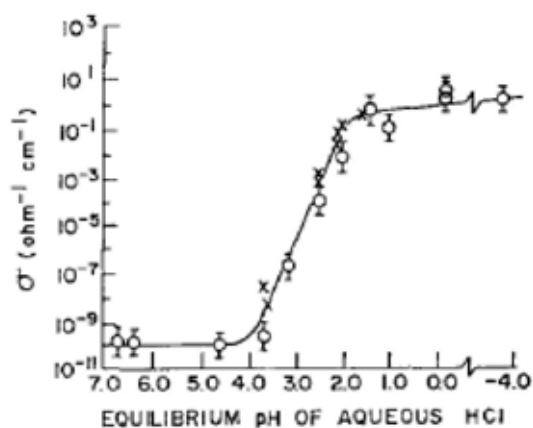


Figura 19 - Condutividade da PANi em função do pH em meio aquoso de HCl⁽⁷⁵⁾.

Acima desse pH a PANi mostra baixa condutividade, sendo sua ordem de grandeza intermediária a materiais dielétricos e semicondutores.

Capítulo III

*“Quem nunca errou nunca experimentou
nada novo.”*

Albert Einstein.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Polianilina (PAni)

O monômero anilina ($C_6H_5NH_2$) – 99,0% de pureza – da Sigma-Aldrich foi utilizado na síntese após destilação sob vácuo. Para a polimerização da anilina empregou-se o oxidante peroxidissulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) da MERCK. A razão molar anilina/oxidante foi de 6,5. A síntese foi realizada sob agitação constante da anilina em meio ácido (ácido clorídrico 1 M) a uma temperatura em torno de 2°C, por aproximadamente 2 horas. Logo após, a solução contendo PAni foi filtrada e lavada com ácido clorídrico 0,1 M. O não filtrado foi seco em estufa a 50°C por 3 horas. Posteriormente a PAni obtida em sua forma esmeraldina (dopada) foi macerada para separação de grãos.

3.2 PVDF

O PVDF SOLEF 1008/1001 (solvay fluoropolymers) foi usado conforme recebido, na forma de pó.

3.3 PZT

O PZT empregado nesse trabalho (Figura 20) foi comprado da *American Piezo Ceramics – APC* na forma de pó (código de referência de material: 851). O material foi peneirado para seleção de grãos em torno de 2 μm de diâmetro.



Figura 20 - PZT em pó.

3.4 Obtenção de grãos PZT recobertos com PANi

Para a obtenção dos grãos de PZT recobertos com polianilina (Figura 21), a metodologia empregada foi similar à obtenção da PANi pura. As diferenças foram:

- a incorporação do PZT na anilina em solução de ácido clorídrico sob agitação;
- uma primeira filtragem para a retirada do excesso de anilina;
- e a diminuição da quantidade de oxidante – 12 vezes menor (razão molar anilina/oxidante de 77,5), já que se espera uma quantidade menor de PANi formada, pois somente é polimerizada a anilina aderida aos grãos;

Em um estudo primário variou-se a quantidade de PZT mantendo os outros parâmetros fixos.

Apesar de não mostrado no trabalho, a quantidade de oxidante também foi alterada à metade e ao dobro da referida, sendo que para o primeiro caso os grãos apresentaram pouca cobertura e no segundo propriedades (elétricas e ópticas)

semelhantes, por isso foi mantida essa razão molar intermediária de anilina/oxidante.



Figura 21 - Grãos de PZT recobertos com PANi.

3.5 Dopagem, desdopagem e redopagem dos grãos PZT recobertos com PANi

Para desdopagem da PANi pura e da cobertura de PANi nos grãos de PZT empregou-se hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1 M. Para a redopagem foi feita uma solução de pH=2,8 contendo aproximadamente 1 mL de hidróxido de amônio (7,4M) para cada 150 mL de HCl (0,1M). Utilizando esta solução, os pHs foram ajustados com água destilada (pH=5,8) e HCl 0,1M (pH=1,2). Somente para a redopagem completa não foi utilizada uma solução a partir dessa descrita, sendo empregada apenas solução de HCl 0,1M. O tempo empregado para qualquer dos processos (desdopagem ou redopagem) foi de 18 horas sob agitação constante.

A seguir o fluxograma mostra simplificadamente a síntese e o processo de desdopagem e redopagem da PANi.

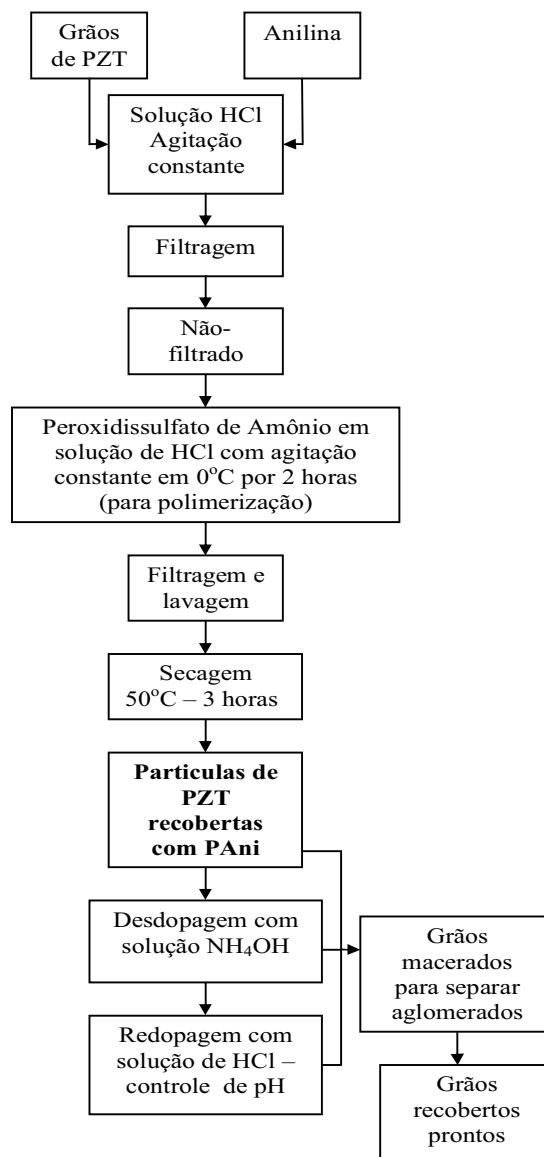


Figura 22 - Síntese, desdopagem redopagem de grãos de PZT recobertos com PANi.

3.6. Obtenção dos compósitos de PVDF

O PVDF na forma de pó foi misturado ao PZT puro e aos grãos de PZT recobertos com PANi. As misturas foram então colocadas entre folhas de kápton (poliamida) e prensadas próximas à temperatura de fusão do PVDF.

Os compósitos foram obtidos em diferentes frações volumétricas. Para tal, foram medidas as massas e encontradas as respectivas proporções utilizando a seguinte relação:

$$m_c = \frac{\rho_c}{\rho_p} \frac{\phi_c}{1-\phi_c} m_p \quad \text{Eq. 3.6.1}$$

Onde m_p e ρ_p são respectivamente a massa e a densidade do polímero (matriz), m_c , ρ_c e ϕ_c são a massa, densidade e fração volumétrica da cerâmica ou partículas de inclusão.

Houve muita dificuldade em obter filmes com a matriz PVDF, uma vez que o procedimento inicial resultava em filmes extremamente quebradiços e/ou não homogêneos (Figura 23a), sendo que os grãos cerâmicos e juntamente a PAni migravam para as extremidades dos filmes.

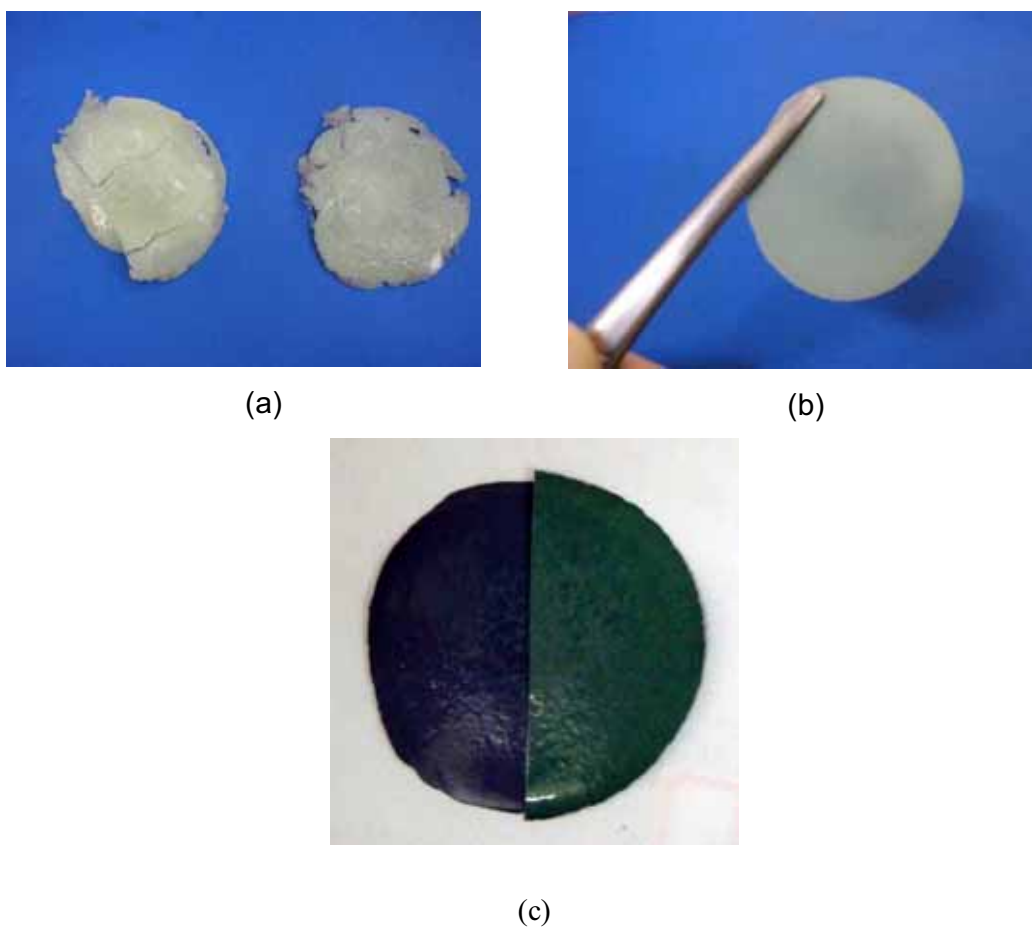


Figura 23 - Filmes de PZT-PAni na matriz PVDF (30% de PZT-PAni em volume).

Foram variados a temperatura de prensagem, o tempo e a pressão a qual se submeteu as misturas. A condição ideal que encontramos foi a temperatura de 185°C por cerca de 3 minutos e a pressão dependendo da razão cerâmica/polímero foi variada de 7,6 a 11,4 MPa. A espessura dos filmes obtidos ficou na faixa de 100 a 500 μm dependendo da razão cerâmica / polímero. O filme obtido pode ser observado na Figura 23b. A Figura 23c ilustra as metades do compósito com grãos cerâmicos recobertos por PANi totalmente dopada e desdopada.

Para algumas comparações foram também confeccionados filmes compósitos com PZT e PANi dispersos separadamente - os grãos não foram recobertos, ou seja, a síntese da PANi foi realizada sem a presença de PZT, e depois estes materiais foram misturados mecanicamente com o PVDF e prensados entre káptons em condições similares às descritas para os compósitos com grãos recobertos. A figura a seguir ilustra filmes de PVDF puro, compósitos PZT/PVDF e PZT/PANi/PVDF (dispersão aleatória de PZT e PANi).

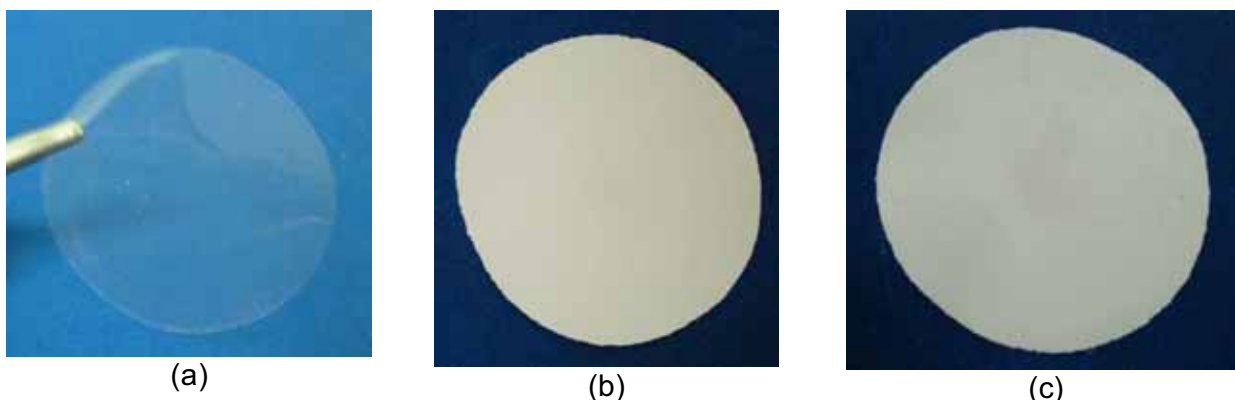


Figura 24 - (a) Filme de PVDF; filmes compósitos de (b) PZT/PVDF 30/70 % de volume; e (c) PZT/PANi/PVDF 28,5/1,5/70 % de volume.

Pode ser observado que o PVDF na forma de filmes é praticamente transparente ao visível (Figura 24(a)), sendo que o compósito assume a cor das partículas, sejam PZT, grãos recobertos ou PZT e PANi dispersos de forma aleatória. Na Figura 24, apesar de (b) e (c) serem parecidas é possível observar pequenos pontos escuros em (c), o que se trata exatamente da PANi.

Logo abaixo, apresenta-se um diagrama ilustrando de forma simplificada a preparação dos compósitos:

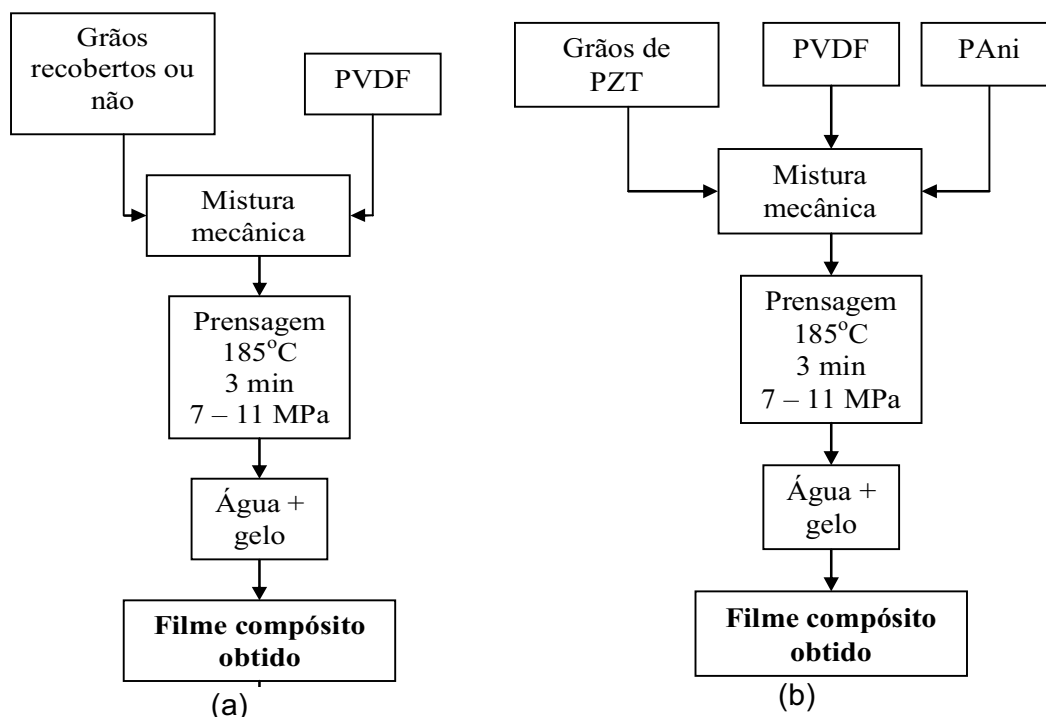


Figura 25 - Preparação de compósitos: (a) com grãos recobertos; (b) PZT e PANi dispostos separadamente.

3.7 Impedância

Para as medidas de impedância foi empregado um analisador HP 4192A LF. Foram obtidas medidas de impedância em função da frequência, sendo a faixa de frequência abrangida de 5 Hz a 13 MHz e de temperatura (0 a 100°C).

É possível representar dados de impedância em forma dos mais distintos circuitos equivalentes, dependendo da necessidade da medida ⁽¹⁷⁾, sendo possível se fazer as comparações físicas entre a amostra (ou mesmo a medida) e tais circuitos. Contribuições intragranulares, de interfaces de grãos, interface com os eletrodos, ou mesmo a presença de poros, trincas ou qualquer que seja as interfaces de diferentes resistividades podem ser distinguidas pela proposta de Cole. ⁽¹⁷⁻²¹⁾. Nesta proposta as contribuições são separadas em semicírculos característicos, obtidos por meio de gráficos onde a parte real e imaginária (negativa) da impedância medida são distinguidas nos eixos da abscissa e ordenada respectivamente. Os semicírculos possuem parâmetros próprios como o tempo de relaxação, resistência ou capacitância associada. Entretanto, deve ser ressaltado

que normalmente são obtidos semicírculos descentralizados, já que na prática os materiais nunca se comportam como elementos ideais (capacitores ou resistores), além da não homogeneidade do sistema. É comum serem feitas correções matemáticas por meio da inserção de um elemento de fase. Desta forma criou-se um elemento como artifício matemático para ajustar os dados teóricos aos experimentais, conhecido como elemento de fase constante (EPC) que possui comportamento tanto de um resistor quanto de um capacitor. A impedância Z_{EPC} para este elemento é definida como:

$$Z_{EPC} = Q (i\omega)^{-n} \quad \text{Eq. 3.7.1}$$

Sendo que n indica se o elemento possui comportamento mais próximo de um resistor ou de um capacitor, de forma que para $n=0$ tem-se um resistor ideal e para $n=1$ tem-se um capacitor ideal ⁽¹⁷⁾. O valor Q refere-se à magnitude (ou módulo) da impedância do elemento de fase constante.

Foi empregado o programa EQUVCRT desenvolvido por Boukamp ⁽⁸³⁾ para simular circuitos equivalentes.

3.8 Condutividade DC (corrente contínua)

As medidas de condutividade volumétrica foram realizadas em um equipamento KEITHLEY modelo 236. Os pós de PZT, PAni desdopada e dopada, e PZT-PAni com diferentes graus de dopagem foram sujeitos a uma pressão de 11,4 MPa à temperatura ambiente, formando pastilhas com espessuras aproximadas de 1 mm (Figura 26). Essas pastilhas e também os filmes compostos foram metalizadas com ouro em ambas as faces e tiveram suas resistências medidas. Por meio de relações físico-geométricas chegou-se aos valores de condutividade volumétrica.

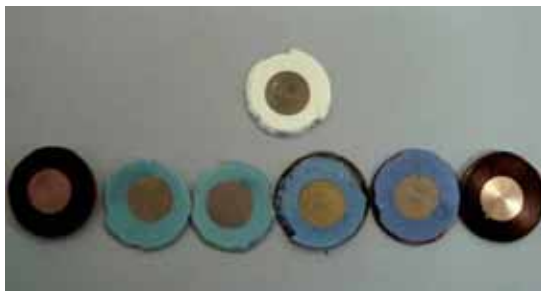


Figura 26 - Pastilhas metalizadas preparadas a partir dos pós de PZT e PANi.

Anteriormente aos processos de desdopagem e redopagem da PANi foram realizadas medidas de resistência com o acessório de 2 e 4 pontas diretamente nos pós com diferentes conteúdos de PZT adicionados durante a síntese da PANi. Isto no intuito de se escolher um sistema com melhor relação custo-benefício, ou seja, maior quantidade de cerâmica que possibilitaria ainda bom recobrimento com PANi.

3.9 Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33}

Os compósitos foram previamente polarizados por meio de uma fonte de tensão Trek Model 610C em temperaturas superiores à ambiente para evitar a despolarização do material após a retirada do campo por flutuação térmica, já que durante o resfriamento o campo elétrico é mantido. A fim de encontrar as melhores condições de polarização foram variados para alguns compósitos o tempo, a temperatura e campo de polarização.

A atividade piezoelétrica foi avaliada por meio da medida do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} , realizada com um equipamento *Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester*, da American Piezo Ceramics Inc acoplada a um multímetro 34401A, da Hewlett Packard. Para evitar problemas relacionados a não uniformidade dos compósitos, a medida é realizada em pelo menos 10 pontos distintos para cada amostra e a média desses pontos é tomada como o coeficiente d_{33} .

3.10 Medidas de histerese

A natureza ferroelétrica pode ser avaliada pela resposta da polarização quando sujeita a um campo alternado, configurando o que é chamado laço de histerese como já visto anteriormente. As propriedades ferroelétricas dos compósitos foram medidas em temperatura ambiente, utilizando um equipamento *Radiant Technology* RT6000 HVA com amplificador de máxima diferença de potencial de 4000 Volts. Foram variados o campo e frequência das diferentes amostras. As medidas foram realizadas no Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

3.11 Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC)

Uma amostra previamente polarizada é aquecida a uma taxa constante, com eletrodos curto-circuitados, enquanto a corrente de despolarização é registrada. Por meio da corrente de despolarização é possível a medida do coeficiente piroelétrico, o qual se trata da relação entre a variação da polarização elétrica e a variação da temperatura. O coeficiente piroelétrico é determinado em função da corrente piroelétrica a partir da equação 3.11.1:

$$p(T) = \frac{dP}{dT} = \frac{d(Q/A)}{dT} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{A} \frac{dQ/dt}{dT/dt} = \frac{1}{A} \frac{I_p}{dT/dt} \quad \text{Eq.3.11.1}$$

Sendo P a polarização, A a área dos eletrodos, I_p a corrente piroelétrica e dT/dt a taxa de aquecimento.

A corrente de curto-circuito foi monitorada com um eletrômetro Keithley modelo 610C.

3.12 Sensor fotopiroelétrico

O esquema abaixo (Figura 27) ilustra o arranjo experimental típico utilizado para as medidas de sensor fotopiroelétrico. Nesse arranjo o detector é iluminado por uma fonte de luz de elevada potência (lâmpada de tungstênio alógena de 250 W de potência) cuja radiação é modulada por retícula rotatória (*chopper*) com controlador Modelo SR540 da Stanford Research Systems. O sinal produzido pelo dispositivo é medido com um amplificador síncrono (*lock-in* modelo SR530, também da Stanford Research Systems).

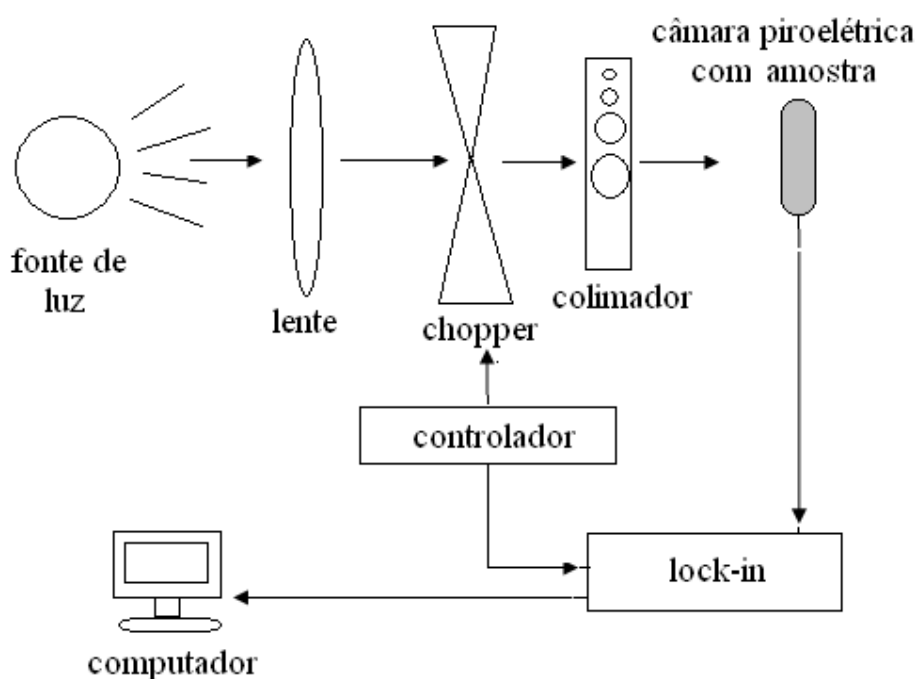


Figura 27 – Arranjo experimental para medidas de sensor fotopiroelétrico.

Na Figura 28 representa-se esquematicamente a câmara piroelétrica utilizada neste trabalho.

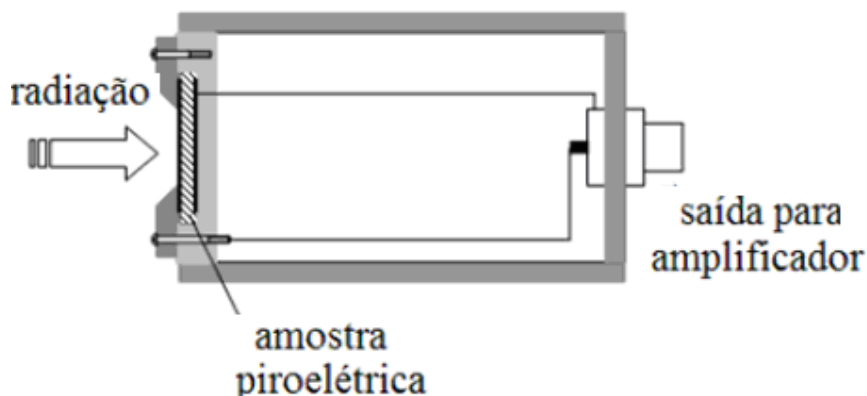


Figura 28 - Câmara fotopiroelétrica.

Ao ser atingida pela luz modulada, a amostra sofre uma variação de temperatura, periódica, na mesma frequência da modulação da luz incidente. Sendo a amostra constituída de material piroelétrico um efeito piroelétrico pode ser observado, ou seja, devido à variação de temperatura tem-se a produção de cargas superficiais gerando uma diferença de potencial. A diferença de potencial entre os eletrodos, depositados na superfície da amostra, está associada à responsividade de tensão que por sua vez está associada à radiação absorvida.

A radiação incidente absorvida excita um estado eletrônico (no caso da luz visível ou ultravioleta) da molécula ou vibracional (no caso da luz infravermelha). Ocorrendo em seguida a desexcitação, que pode ser radioativa ou não, dependendo do tipo de material e comprimento da radiação incidente. O resultado da desexcitação não radioativa é a geração de calor e um conseqüente aumento de temperatura na amostra ⁽⁵⁵⁾.

Para controlar a potência de entrada foi utilizado um anteparo com orifícios de diferentes diâmetros (colimador). Para medir a potência de entrada foi empregado um medidor de potência Newport modelo 1918-C com sensor 818STUV. As faces frontais das amostras foram enegrecidas para maior absorção da radiação. Essas medidas foram realizadas nos laboratórios da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) de São Carlos.

3.13 Microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV)

Os pós de PZT, PAni e PZT-PAni e os filmes compósitos de PZT-PAni foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV; Zeiss, modelo Supra 35). As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) de São Carlos.

3.14 Espectroscopia de UV-Vis

Para a observação do estado dopado e desdopado da PAni, a utilização da espectroscopia abrangendo a faixa de comprimentos de onda característicos de ultravioleta e visível (UV-Vis) faz-se pertinente. Foi utilizado um espectrofotômetro de UV-Vis da VARIAN modelo CARY 50.

Para efetuar a análise foi preparada uma solução de clorofórmio com cerca de 20% em massa de PZT-PAni desdopada. Devido à alta densidade do PZT, a maior parte tornou-se corpo de fundo, e uma pequena quantidade de PAni aderida fracamente aos grãos foi dissolvida no clorofórmio. Em seguida, 3 mL dessa solução foi então colocada em cubeta de quartzo para a realização da medida. Posteriormente, uma gota de ácido clorídrico 12 M (aproximadamente 0,1 mL) foi adicionada a mesma cubeta e então a medida foi refeita.

3.15 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation com faixa de análise de 2000 a 400 cm^{-1} . Foram feitas medidas por reflexão difusa, com resolução de 2 cm^{-1} .

3.16 TG-DTA

O estudo térmico foi executado em um analisador térmico TG/DTA/DSC da TA Instruments, modelo SDT Q600 (projeto FAPESP: 2008/04368-4) em cadinhos de alumina. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min na faixa de 20 a 900 °C em atmosfera de nitrogênio. Foram feitas análises de termogravimetria (TG). As medidas foram realizadas no Departamento de Física, Química e Biologia da Unesp de Presidente Prudente.

3.17 DRX (Difração de Raios-X)

A difração de Raios-X foi realizada em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000, com comprimento de onda de 0,1542 nm, a uma taxa de 0,25°/min, na faixa de 15 a 90°, à temperatura ambiente.

Capítulo IV

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.”

Albert Einstein

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Grãos cerâmicos recobertos com PAni

Comparando-se os três sistemas PZT-PAni obtidos, pode ser observada a diferença em relação às resistências medidas como mostra a Tabela 3:

Tabela 3 - Medidas de resistências elétricas dos pós.

Amostra	Resistência (Ω)	Método empregado
PZT	$6,04 \cdot 10^{10}$	2 pontas
PAni	$3,59 \cdot 10^3$	4 pontas
PZT-PAni_1	$1,22 \cdot 10^6$	4 pontas
PZT-PAni_10	$1,37 \cdot 10^6$	4 pontas
PZT-PAni_20	$4,45 \cdot 10^{10}$	2 pontas

O sistema em que foi adicionado 1g de PZT (PZT-PAni_1) tem praticamente a mesma resistência do sistema que foi adicionado 10 g de PZT (PZT-PAni_10). Já o que foi adicionado 20 g de PZT (PZT-PAni_20) tem seu valor quatro ordens de grandeza superior aos dois primeiros, igualando-se praticamente ao PZT puro.

Assim o sistema PZT-PAni_10 (que será denominado a partir deste ponto do trabalho simplesmente como PZT-PAni) foi escolhido para a confecção dos filmes

justamente por apresentar uma baixa resistência e menor gasto de anilina e oxidante.

Pode ser verificado pela tabela que o sistema escolhido tem sua resistência na ordem de 1000 vezes menor do que a PAni pura.

Numa etapa seguinte do trabalho foram feitas medidas de difratometria de raios-X para a observação das fases e uma possível quantificação destas, já que no processo de formação do sistema PZT-PAni não é possível saber exatamente quais as quantidades relativas de PZT e PAni no grão. Entretanto, como pode ser observado nos difratogramas (Figura 29) a fase polianilina não apareceu na mistura:

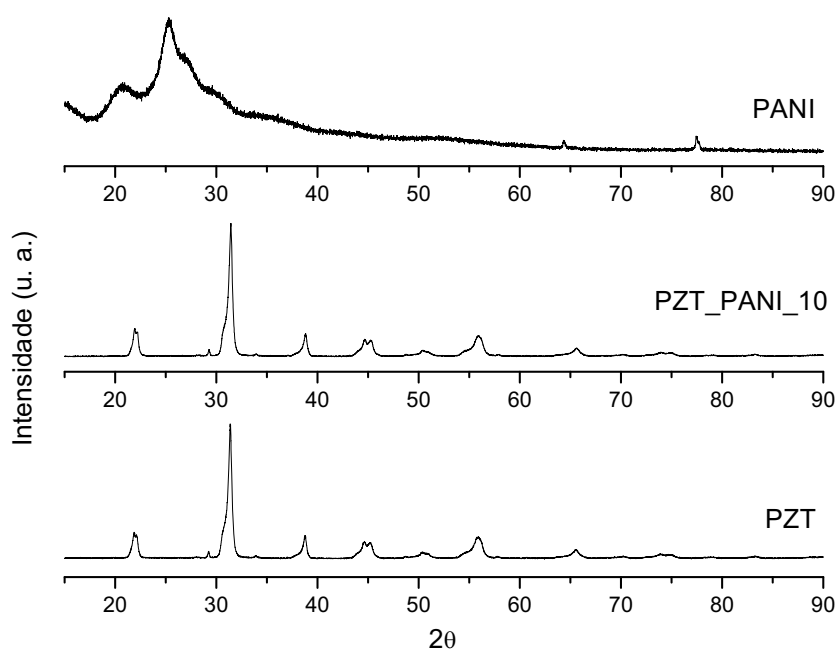


Figura 29 - Difratograma de Raios-X do PZT puro, grãos de PZT recobertos com PAni e PAni pura.

O fato da PAni não aparecer na mistura poderia sugerir duas possibilidades: a primeira de não ter sido formada PAni durante a síntese e a segunda de que a quantidade de polímero é tão baixa que a limitação do equipamento não permitiu sua visualização. De início eliminamos a primeira hipótese por dois motivos: a coloração esverdeada dos grãos sugere revestimento do PZT pela PAni em seu estado dopado (esmeraldina) – lembrando que os grãos de PZT têm a coloração amarelada – e pela comparação feita acima das resistências elétricas.

Além dos dois motivos ainda foram feitas medidas de infravermelho por transformada de Fourier onde foi possível observar a presença de PAni (Figura 30):

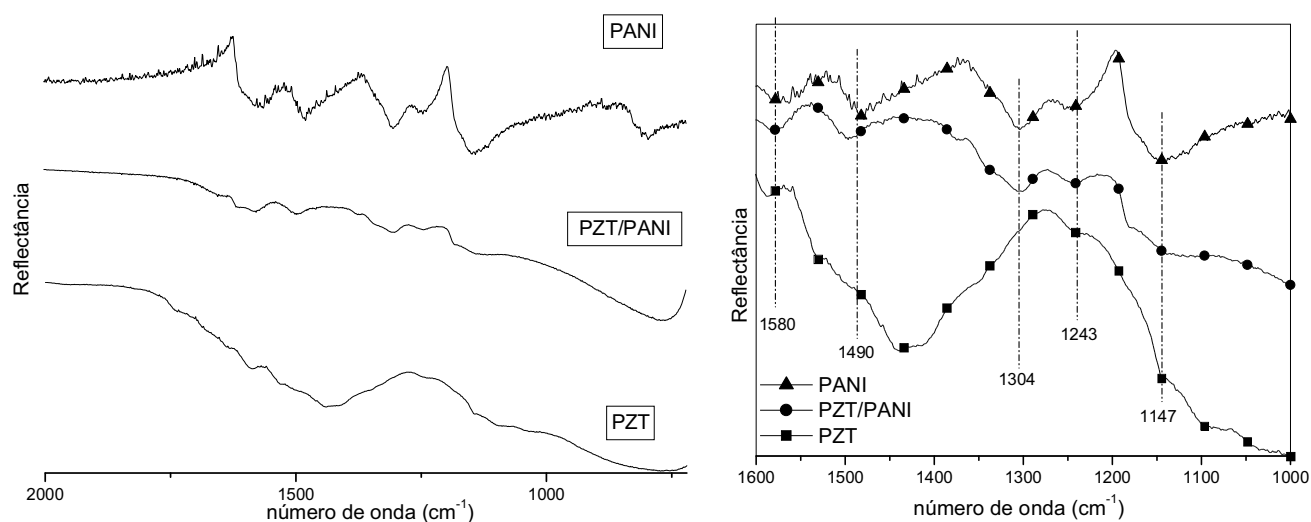


Figura 30 - FT-IR do PZT puro, grãos de PZT recobertos com PANi e PANi pura.

Seguem na tabela 4 as atribuições dos picos relacionados à PANi:

Tabela 4 - Frequências/atribuições; bandas dos espectros de FTIR para a PANi ⁽⁶⁶⁾.

Experimental	Literatura	Atribuição
1580	1587	N=Q=N stretching
1490	1495	N-B-N stretching
1304	1303	N-H bending
1243	1259	C-N stretching
1147	1162	B-NH ⁺ -B ou Q ^a =NH ⁺ -B
---	829	C-H bending fora do plano

A banda em 1304 cm⁻¹ devido à ligação simples entre carbono e nitrogênio é bem evidente, já que nesse ponto não há inflexão alguma na curva referente ao PZT puro. Fica clara então, a presença da polianilina no sistema.

Ainda na tentativa de quantificar o conteúdo de PANi e PZT na mistura foram feitas medidas térmicas (TG). Tais medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, pois em atmosfera oxidante o PZT pode absorver oxigênio ocorrendo a formação de PbO ⁽⁶⁰⁾ e provocando ganho de massa em temperaturas próximas a 360°C, o que poderia inviabilizar a detecção e/ou quantificação da PANi.

Para a PANi pura observou-se (*inset* da Figura 31) a perda de massa em sua totalidade, caracterizando o material orgânico até 600°C. Após esta temperatura nada mais ocorreu. Podem ser observado dois patamares de perda de massa, o primeiro com 5% (do início da medida até 100°C) e o segundo com 95% (360 a 600°C). A primeira reação pode ser perda de água ou de outros voláteis e a segunda a degradação da PANi.

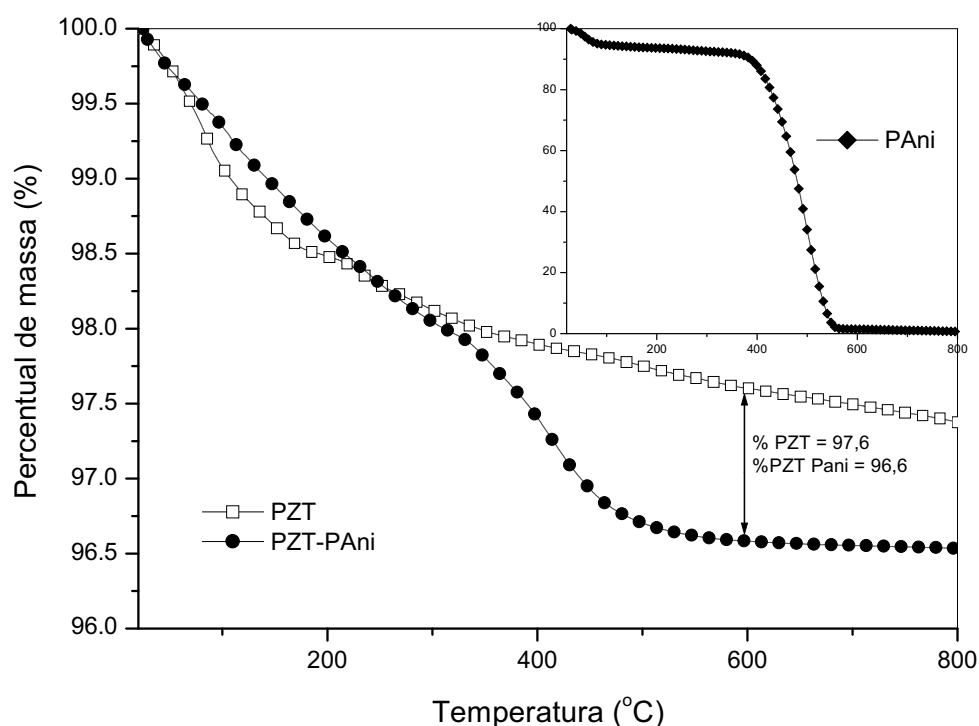


Figura 31 – Análise termogravimétrica de grãos de PZT e grãos cerâmicos recobertos. No *inset* a análise de perda de massa da PANi.

O sistema PZT-PAni mostrou-se semelhante ao PZT puro, ocorrendo pequena perda de massa para ambos (Figura 31). Entretanto, para o sistema PZT-PAni o patamar característico da degradação da PANi apareceu indicando cerca de 1% de perda de massa relativo à PANi. Se comparadas as duas curvas, PZT puro e PZT-PAni quando a linha base é praticamente estabilizada a diferença delas também é cerca de 1%. Isso indica que a quantidade relativa ao polímero é aproximadamente esta. Essa quantidade de 1% em massa representa aproximadamente 5,5% em volume. Esta conversão de massa em volume pode ser encontrada pela equação 4.1.1.

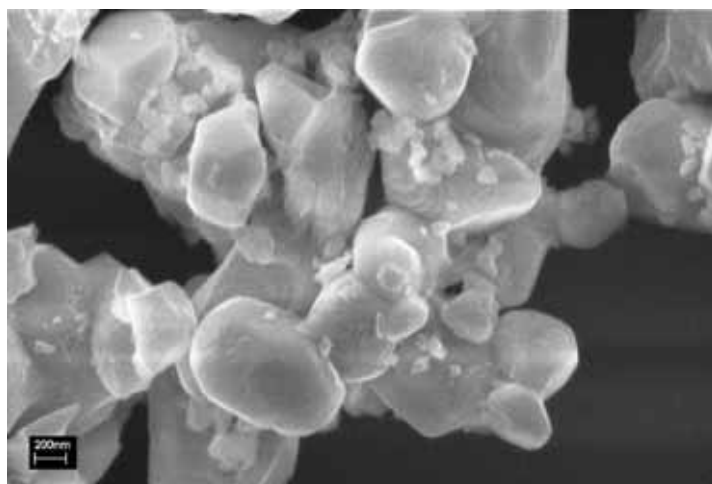
$$\phi_{PAni} = \frac{\alpha_{PAni}}{\alpha_{PAni} + \frac{\rho_{PAni}}{\rho_{PZT}}(1 - \alpha_{PAni})} \quad \text{Eq. 4.1.1.}$$

Onde ϕ_{PAni} , α_{PAni} , ρ_{PAni} , e ρ_{PZT} são respectivamente a fração volumétrica, a fração em massa, a densidade da PAni e a densidade do PZT.

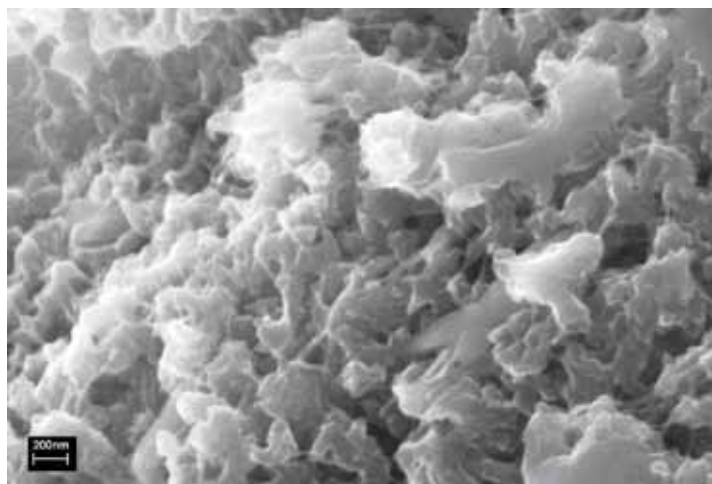
Pode ser observado ao término da medida que o PZT-PAni (verde – cor característica da PAni) ficou com cor amarelada característica do PZT puro.

Além do problema relacionado à quantificação das fases, ainda existia uma dúvida: se os grãos cerâmicos realmente estariam recobertos pela fase condutora. Porque até então, a PAni se mostrou presente na mistura, mas o único indício de que ela recobre os grãos cerâmicos é a cor esverdeada que esses apresentam. Para a corroboração dessa hipótese foram feitas então medidas de microscopia eletrônica de emissão por campo (FEG).

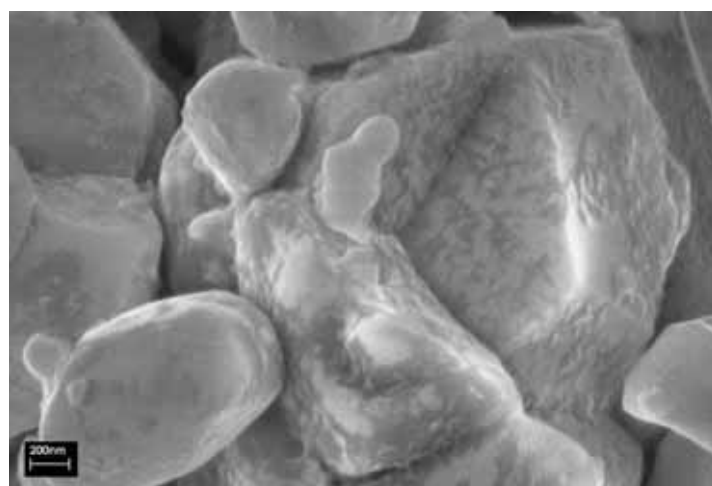
Na Figura 32 podem-se observar os grãos de PZT puro, a polianilina pura e os grãos cerâmicos que realmente mostram-se recobertos (ou pelo menos parcialmente recobertos) com o polímero condutor.



(a)



(b)



(c)

Figura 32 – Imagens de FEG: (a) PZT, (b) PAni e (c) PZT recoberto com PAni.

Outra dúvida que poderia surgir seria se a cerâmica sofreria a ação da solução ácida (degradação) na polimerização da PAni para formar os grãos recobertos. Com os difratogramas de Raios-X já mostrados (Figura 29) pode-se observar que não houve distorção alguma no retículo cristalino, uma vez que representou o mesmo padrão de difração (PZT e PZT-PAni), o que sugere que não houve qualquer efeito degradativo.

4.2 Sistema PZT-PAni (pó) – dopagem, desdopagem e redopagem

Como já discutido a PAni trata-se de um material que pode ter sua condutividade alterada em uma ampla escala passando por materiais dielétricos até condutores. Uma observação simples que pode revelar a PAni em seu estado condutor ou não é por meio do espectro da faixa de energia que abrange a radiação ultravioleta e luz visível. Uma difícil percepção visual permite distinguir os dois estados da PAni, sendo que no estado dopado ela possui a cor verde e desdopado a cor azul, ambas cores enegrecidas. Para o sistema PZT-PAni essa percepção aos olhos torna-se evidente já que o verde abrange para um tom médio e o azul é substituído pelo roxo.

A Figura 33 ilustra a imagem dos pós PZT-PAni desdopado (esquerda) e dopado (direita). A Figura 34 ilustra os espectros de UV-Vis para ambos com as respectivas bandas características. A absorção de energia luminosa por compostos orgânicos, na região do visível e ultravioleta, envolve a promoção de elétrons dos orbitais de baixa energia para orbitais de energia mais elevada⁽⁸⁰⁾. Estes estados de maior energia são descritos como orbitais moleculares que estão vazios no estado fundamental ou não excitado, e são normalmente chamados de orbitais não ligantes ou antiligantes. Os orbitais antiligantes associados às ligações σ (simples) e π (dupla) são, respectivamente os orbitais σ^* e π^* ⁽⁸⁴⁾.

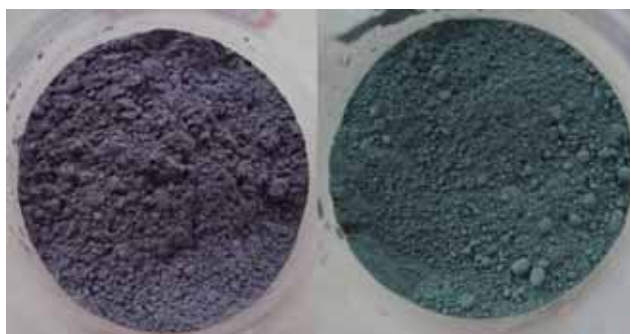


Figura 33 - Pós de PZT-PAni com PAni desdopada (esquerda) e dopada (direita).

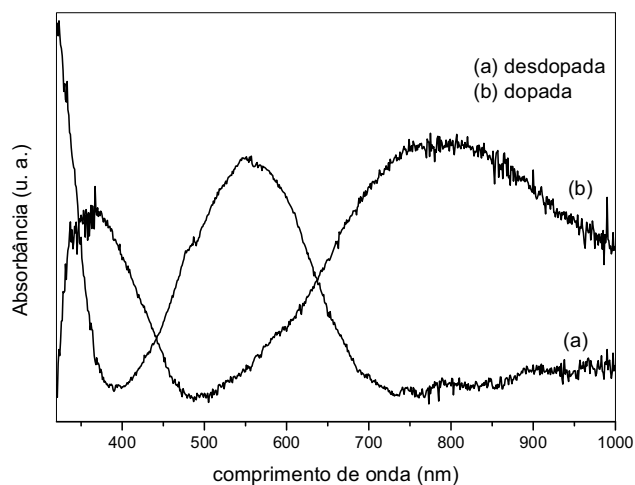


Figura 34 - Espectro de UV-Vis para PZT-PAni com PAni desdopada e dopada.

No espectro obtido é possível observar duas bandas de absorção, a primeira se refere à sobreposição de dois picos: um que seria em torno de 324 nm referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis benzenóides, e outro em 403 nm que como a segunda banda de absorção observada em 820 nm, atribui-se à presença de bandas polarônicas formadas pela protonação dos grupos imina, características da formação de PAni no estado dopado^(80, 81). Para a PAni desdopada duas bandas de absorção são observadas, uma em 320 nm atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis benzenóides e a segunda em 550 nm atribuída à transição do éxciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os quinóides^(80, 81).

Fica evidente a alteração das propriedades ópticas do material, entretanto o interesse direto está relacionado à sua condutividade, embora saibamos que essas propriedades podem correlacionar-se. Para tal medidas de condutividade DC foram realizadas em função do grau de dopagem do sistema PZT-PAni sob forma de pastilhas. Na Figura 35 observa-se que existe um intervalo em que o sistema tem um aumento significativo na condutividade.

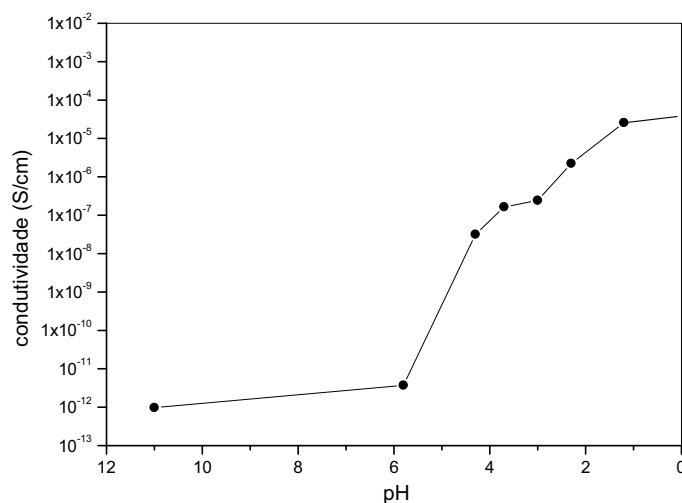


Figura 35 - Condutividade do PZT-PAni em função do pH em que a PAni foi redopada.

Esse intervalo diz respeito ao início do processo de protonação da PAni até o limite de sua saturação, no caso em pH entre 5,8 e 1,2. Encontra-se na literatura ⁽⁶²⁾ um intervalo reduzido como mostrado na Figura 19, entretanto o comportamento assemelha-se. Diversos podem ser os fatores dessa expansão de intervalo, os quais provavelmente devem estar relacionados à presença do PZT. A observação a ser salientada é que a condutividade é elevada de $9,70 \times 10^{-13}$ S/cm para o sistema PZT-PAni totalmente desdopado até $2,57 \times 10^{-5}$ S/cm para o sistema PZT-PAni dopado. Uma diferença de praticamente 9 ordens de grandeza.

A seguir uma tabela é mostrada para os materiais puros. Pode-se notar que a diferença entre a PAni dopada e desdopada também é de 9 ordens de grandeza, assim como para o sistema PZT-PAni e que o PZT-PAni desdopada possui valor aproximado ao PZT puro, comportamento similar ao observados para os grãos parcialmente recobertos.

Tabela 5 - Condutividade volumétrica da PAni e PZT.

<i>Material</i>	<i>Condutividade (S/cm)</i>
PAni desdopada	$5,68 \times 10^{-10}$
PAni dopada	$2,27 \times 10^{-1}$
PZT	$5,71 \times 10^{-13}$

Um aspecto importante a observar em materiais é sua resposta elétrica quando sujeito a um campo alternado. Assim pode ser observado por meio das medidas de espectroscopia de impedância o comportamento da constante dielétrica em função da frequência (Figura 36). A permissividade relativa real ϵ' e o fator de perda ϵ'' têm seus valores mais elevados com a preparação de PZT-PAni em pHs mais baixos, sendo que em ϵ'' esse aumento é mais expressivo. Isso também é um indicativo de que a condutividade σ do material aumenta, já que ela está diretamente relacionada com a permissividade ϵ do material pela relação:

$$\sigma = \omega \epsilon'' - i \omega (\epsilon' - \epsilon_0) \quad \text{Eq.4.2.1}$$

Sendo ω a frequência angular de um campo elétrico externo aplicado e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo.

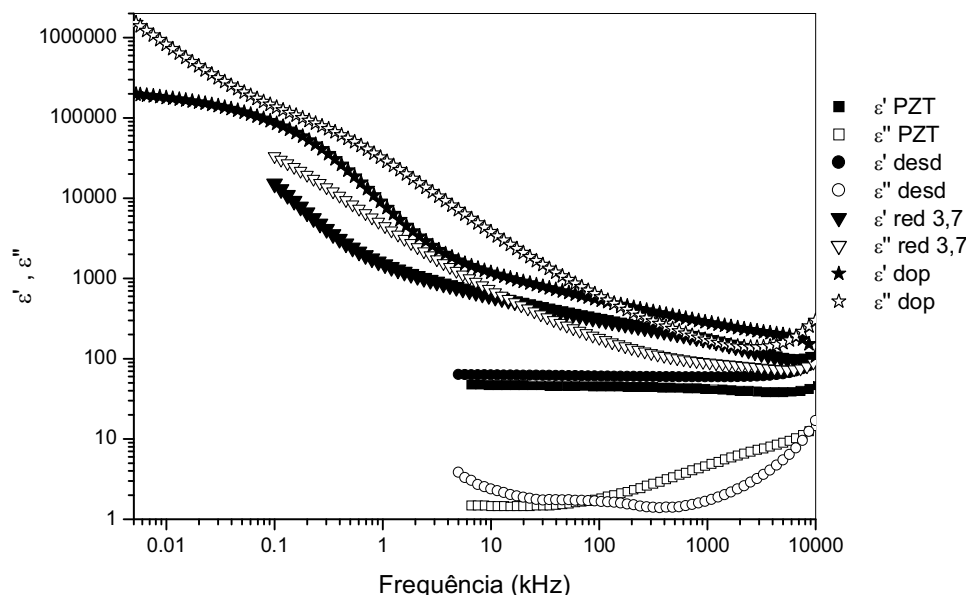


Figura 36 - Constante dielétrica em função da frequência das pastilhas de PZT e PZT-PAni com diferentes graus de dopagem.

Em sistemas de grãos recobertos com PAni parcial ou completamente dopada, ϵ' e especialmente ϵ'' atingem altos valores em frequências mais baixas, sendo que para estes casos a magnitude de ϵ'' é maior que a de ϵ' , indicando grande mobilidade de cargas, características da fase polimérica.

4.3 Compósitos

Os compósitos de PZT-PAni/PVDF podem ser obtidos com distintas espessuras dependendo especialmente da razão cerâmica/polímero compreendendo a faixa de 100 a 500 μm . Quanto maior o conteúdo de cerâmica, mais espessas e mais frágeis as amostras.

Além da menor espessura e maior flexibilidade, em filmes com quantidades reduzidas de PZT há maiores chances de esses filmes possuírem conectividade 0-3. É claro que em contrapartida espera-se que haja uma redução em suas propriedades de eletroatividade, já que a densidade dipolar desses filmes também é reduzida.

Pode-se observar por meio de microscopia eletrônica a imagem em perfil do filme PZT-PAni/PVDF 30/70 dopado (Figura 37). Nota-se que há regiões de não uniformidade nos filmes. Isso se deve ainda a falhas na homogeneização da amostra.

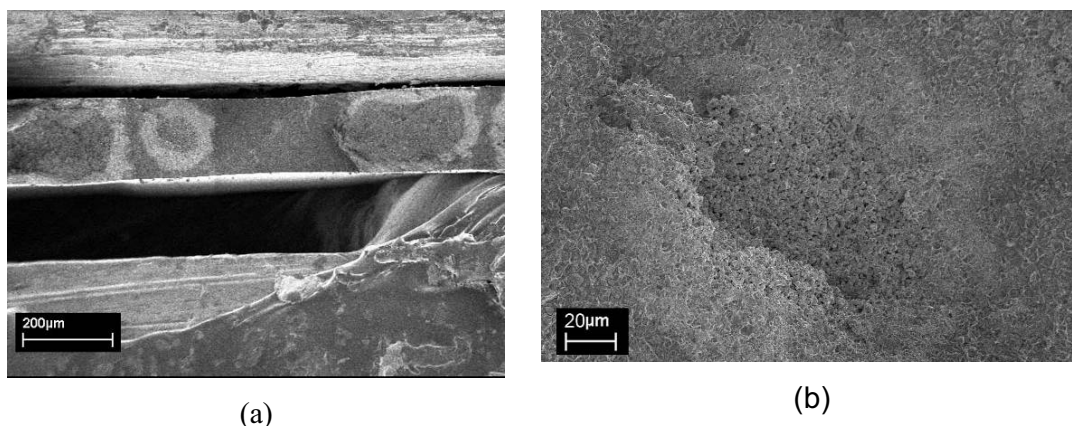


Figura 37 - Imagens de FEG - Problemas de homogeneidade das amostras: (a) imagem de perfil de compósito com 30% em volume de PZT-PAni; (b) imagem ampliada de regiões descontínuas (não uniformes).

Embora existam regiões de aglomerados cerâmicos, pode-se observar que em sua maior extensão o filme possui certa uniformidade e uma conectividade próxima ao que seria 0-3 (Figura 38a). Também pode ser observada a presença da PAni recobrindo os grãos cerâmicos (Figura 38b).

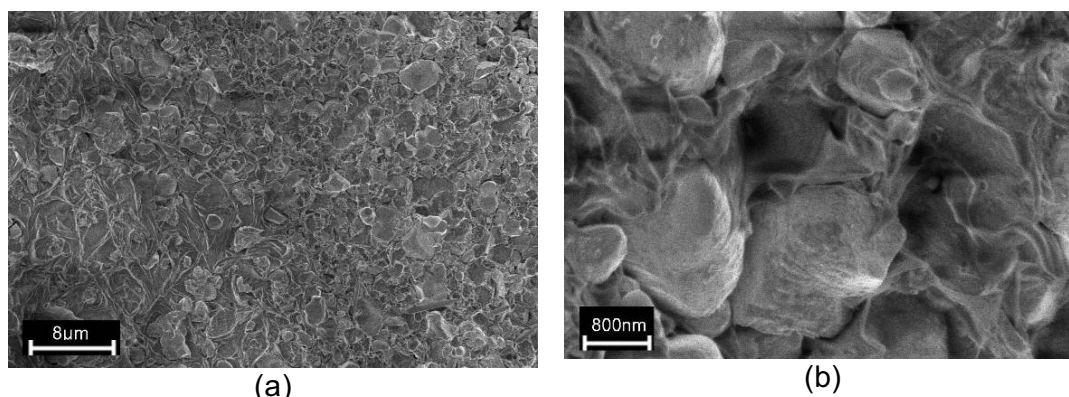


Figura 38 - Imagens de FEG (perfil). (a) distribuição de grãos na matriz e (b) presença da cobertura de PANi no grão – composto com 30% em volume de PZT-PANI.

Em compósitos com 50% de volume em cerâmica, o PZT já é altamente conectado, como ilustra a Figura 39:

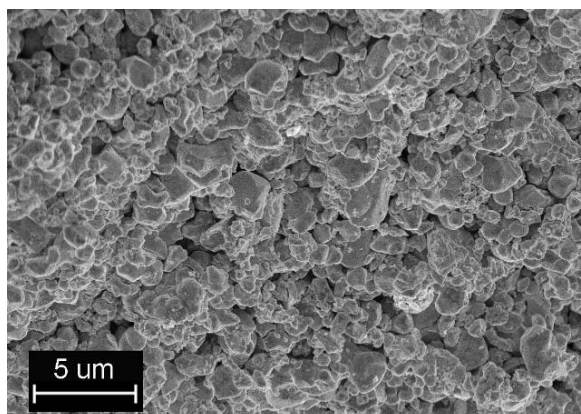


Figura 39 - Imagem de FEG (perfil) - Distribuição de grãos em composto com 50% em volume de PZT-PANI.

O fato dos filmes terem sido prensados facilmente promove uma maior compactação e conexão da fase cerâmica. Assim, a conectividade já não se assemelha a 0-3 para compósitos com alto conteúdo de inclusão cerâmica.

Ao observar a condutividade destes materiais (Figura 40) pode-se notar que com 30%v de PZT-PANI os compósitos já atingiram a concentração crítica (ou limiar de percolação). Os aglomerados visualizados nas Figuras 37(a) e 38(b) podem se tratar exatamente de canais de percolação. Então compósitos com esta concentração pode-se dizer tratar-se de regiões mistas de conectividade 0-3 e, por exemplo, 3-3.

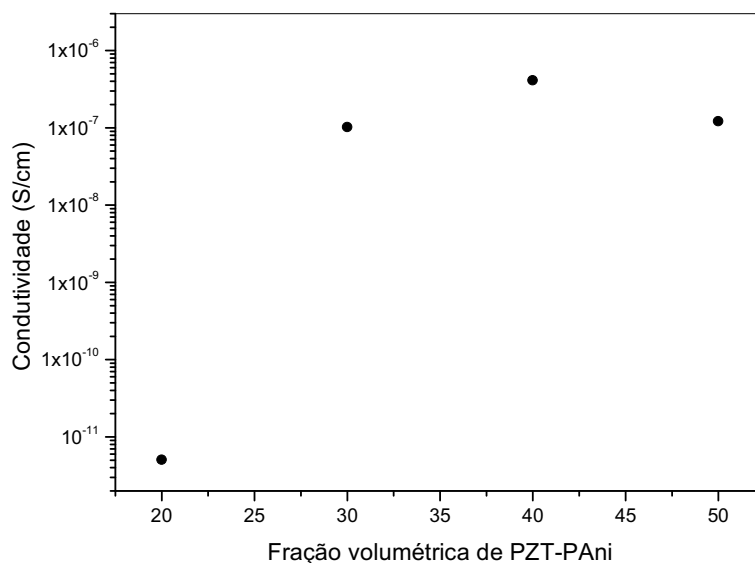


Figura 40 - Condutividade em função da fração de grãos de PZT recobertos com PAni dopada.

Comparativamente compósitos com PZT e PAni dispersos separadamente em matriz polimérica mostraram o limiar de percolação entre 0,5% e 1% em volume de PAni (Figura 41).

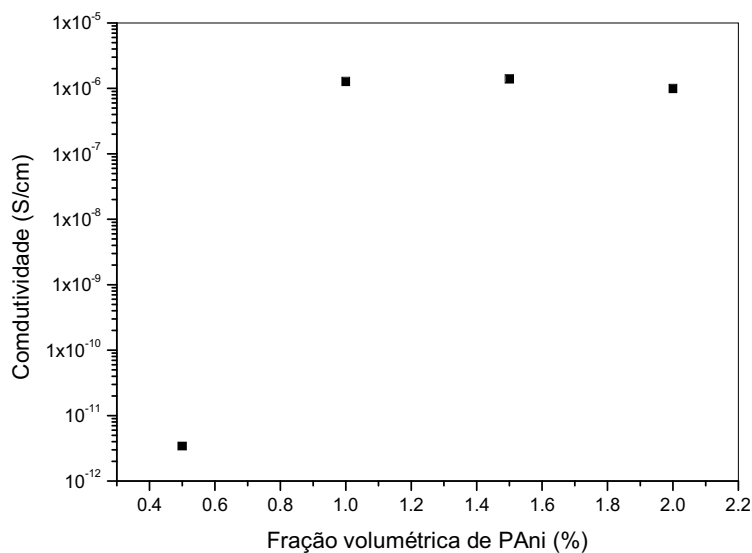


Figura 41 - Condutividade por conteúdo de PAni dopada de filmes compósitos de PZT e PAni dispostos separadamente, mantendo o volume da matriz de PVDF fixo com 70%.

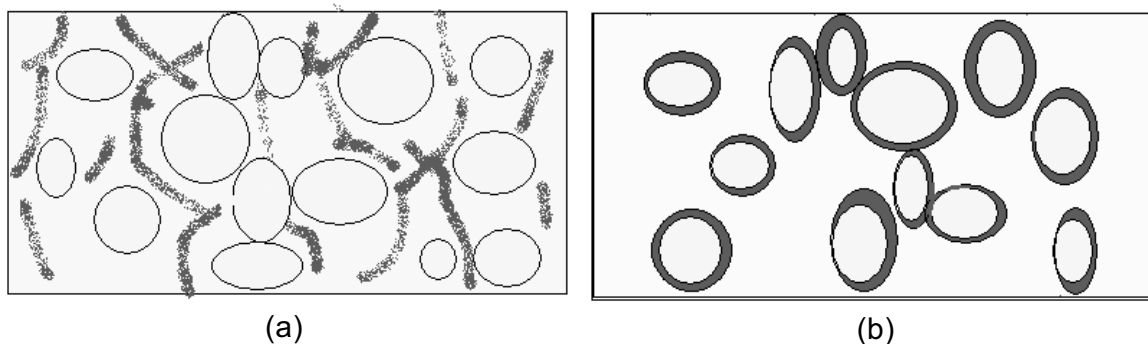
Podem ser observadas menores condutividades para compósitos com grãos recobertos com praticamente uma ordem de grandeza de diferença. Isso pode ser atribuído a interação física da anilina com o grão que provavelmente provocou a limitação de tamanho de cadeia durante a polimerização da PAni. Cadeias menores

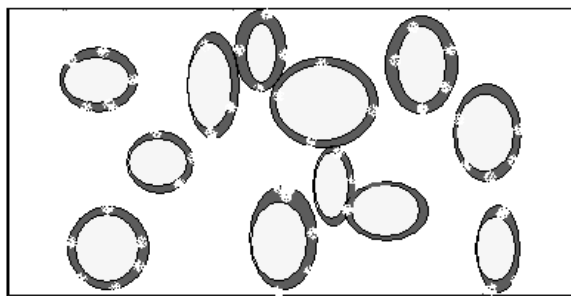
representam condução intra-cadeia (modelo de poláron e bipolaron) reduzida e aumento de condução inter-cadeia (saltos e/ou tunelamento). Somado a isso, o fato dos grãos não serem totalmente recobertos, possibilita a existência de pequenas distâncias entre macromoléculas de polímero condutor, fazendo aparecer (ou aumentar) pequenas barreiras de potencial, mesmo acima do limiar de percolação.

Em relação ao coeficiente piezoelétrico longitudinal (d_{33}), compósitos preparados com 30% em volume de PZT e PAni dispostos separadamente e aleatoriamente na matriz de PVDF, ao atingir a concentração crítica mostraram-se praticamente impossíveis de suportar o processo de polarização, e mesmo quando raramente suportam não apresentam atividade piezoelétrica. Com campos elétricos baixos (0,5 MV/m) as amostras sofriam ruptura. Compósitos com 29,5%v de PZT e 0,5%v de PAni, polarizados a 90°C por 15 minutos com campo elétrico de 5 MV/m, tiveram $d_{33}=7,0$ pC/N, maior que para compósitos sem fase condutora que em mesmas condições de polarização exibiram o valor de $d_{33}=4,8$ pC/N.

O compósitos PZT-PAni/PVDF (PZT com grãos recobertos por PAni) mostraram baixíssimos valores de d_{33} abaixo da concentração crítica. A desvantagem destes compósitos é que a razão de PZT e PAni é fixa. Assim com apenas 20% em volume de grãos recobertos (abaixo do limiar de percolação) as propriedades de eletroatividade são baixas, já que há pouca quantidade de fase ferroelétrica. Entretanto, diferentemente dos compósitos preparados com PAni disposta de forma aleatória, acima da concentração crítica, estes compósitos podem ser facilmente polarizados suportando campos elétricos mais altos (de até 10 MV/m).

A diferença entre as configurações internas dos compósitos acima do limiar de percolação seguem o modelo a seguir (Figura 42). Apesar de saber que o modelo deveria ser tridimensional, por questões de simplificação empregamos um modelo bidimensional.





(c)

Figura 42 - Modelo bidimensional para configuração interna de compósitos acima do limiar de percolação: (a) para compósitos com PANi disposta separadamente do grão; (b) para compósitos com grãos totalmente recobertos; e (c) para compósitos com grãos de PZT parcialmente recobertos com PANi.

Para compósitos com a PANi, dispersa na matriz, não aderida ao grão (Figura 42a) o caminho de condução é criado sem contato (ou com pouco contato) com os grãos cerâmicos tornando-se impossível polarizá-los, além da ruptura do filme compósito acontecer na maioria das vezes, devido a alta intensidade de corrente sobre canais de condução isolados.

Em contrapartida para os grãos completamente recobertos (Figura 42b), o caminho é criado sobre o grão. No entanto, deste modo, o fluxo de carga contínuo não permitiria a polarização do grão. Haveria um efeito de blindagem devido ao contorno da fase condutora no grão. Em outras palavras não haveria diferença de potencial (e conseqüentemente não haveria polaridade) no contorno do grão, e conseqüentemente o grão cerâmico não sentiria ação do campo. Porém, como já observado, há cobertura parcial e não completa dos grãos cerâmicos, ou seja, existem ilhas de PANi sobre os grãos, como representado pela Figura 42c. As pequenas distâncias destas ilhas no grão ou entre grãos podem gerar os efeitos capacitivos (e resistivos) responsáveis pelo processo de polarização. Mesmo se for observado o comportamento da constante dielétrica das pastilhas formadas com grãos de PZT recobertos com PANi dopada (Figura 36) é possível observar grandes contribuições capacitivas para frequências baixas caracterizando efeito de cargas espaciais. Nos filmes compósitos também será observado tal efeito, mas ofuscado pela baixa permissividade elétrica do polímero que limita a detecção do equipamento.

Para se ter uma idéia, ao ajustar os valores de impedância (Figura 43) para as pastilhas de grãos recobertos com PANi totalmente dopada, o circuito equivalente seria composto por dois circuitos em série, cada qual com um resistor e um

elemento de fase constante (EPC) associado em paralelo. Os dois circuitos em série, representam duas relaxações distintas, as quais podem ser observadas tanto no gráfico típico de Cole ⁽¹⁷⁻²¹⁾ (Figura 43a), quanto no gráfico das impedâncias em relação à frequência (Figura 43b), podendo se tratar de efeitos de condução (ou polarização) no grão e entre grãos ⁽¹⁸⁻²¹⁾. Necessariamente o caminho de condução deve atravessar em parte o grão e fronteiras entre grãos, por isso são associados em série.

É importante ser observado que os elementos de fase constante são praticamente capacitores, já que os valores de n são aproximadamente iguais a 1. Entretanto, o não ajuste do capacitor (ideal) significa que existe algum efeito de resistência não ajustável. De qualquer maneira isso sugere que há caminhos alternativos de condução sendo que com a diminuição da condutividade o efeito de polarização (caminho sobre os capacitores) pode ser aumentado. Entretanto, se o aumento da resistência é grande, as resistências não ajustáveis do EPC, também se elevariam, podendo também dificultar o processo de polarização do material. Portanto, deve haver um valor intermediário em que o processo de polarização é otimizado.

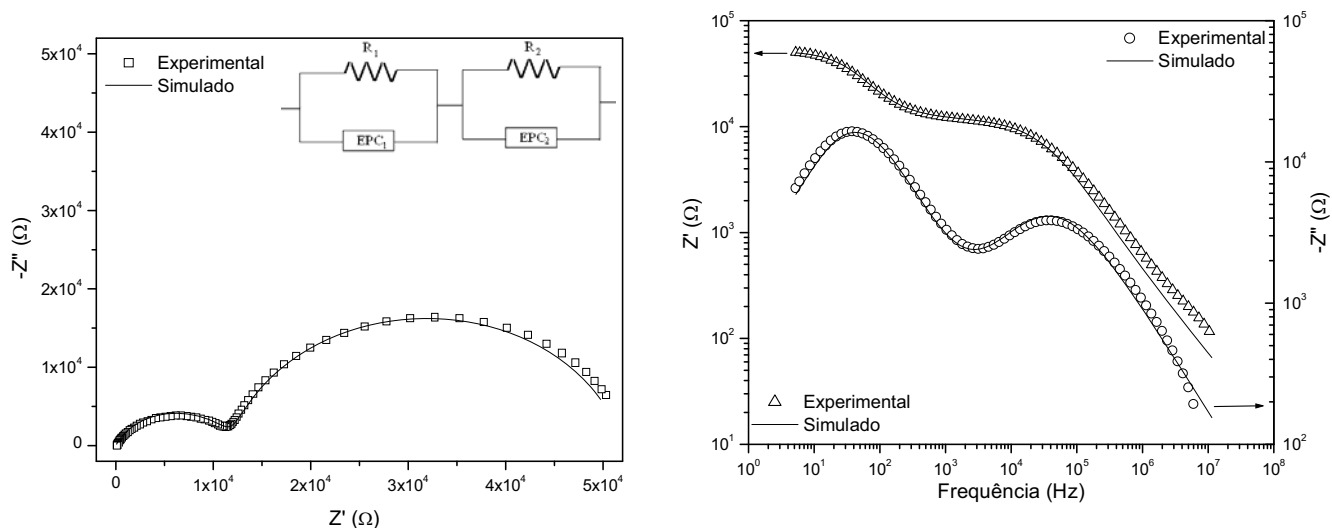


Figura 43 - Ajuste de circuito equivalente para pastilha de PZT com PANi recoberta dopada. Componentes: $R_1=1,20 \times 10^4 \Omega$, $Q=7,49 \times 10^{-9}$, $n_1=0,75$, $R_2=4,00 \times 10^4 \Omega$ e $Q=1,99 \times 10^{-7}$, $n_2=0,86$. Especificações da amostra (eletrodo): área = $0,352 \text{ cm}^2$, espessura = $0,080 \text{ cm}$.

Deste modo, filmes foram preparados com PZT-PAni (grãos cerâmicos recobertos) em vários graus de dopagem – como já visto, alterando o grau de dopagem da PAni é possível alterar sua condutividade – e polarizados a 90°C por 15 minutos com um campo de 5 MV/m. O comportamento do coeficiente d_{33} em relação a cada pH em que foi redopado o material esta disposto na Figura 44:

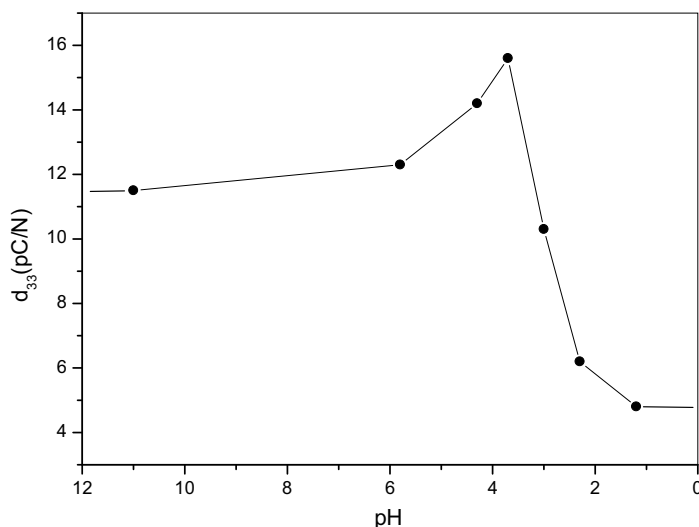


Figura 44 – d_{33} x pH de compósitos PZT-PAni/PVDF com 30% em volume de PZT-PAni.

Pode ser observado que os melhores resultados obtidos foram para filmes com PZT-PAni redopados em pH=3,7, com um coeficiente piezoelétrico de aproximadamente 16,0 pC/N. Para pHs mais altos, apesar do valor de d_{33} ter uma redução considerável, essa é ainda bem menor do que para os compósitos preparados em pHs abaixo de 3,7. Para se ter uma idéia o compósito com PAni desdopada apresenta coeficiente piezoelétrico igual a 11,0 pC/N, enquanto para o compósito completamente dopado o coeficiente é 4,0 pC/N.

Em relação ao volume de PZT ou PZT-PAni incluído no compósito (Figura 45), nota-se para os filmes de PZT/PVDF uma função crescente de d_{33} para com o aumento do conteúdo de PZT. Esse aumento também é verificado para filmes totalmente dopados.

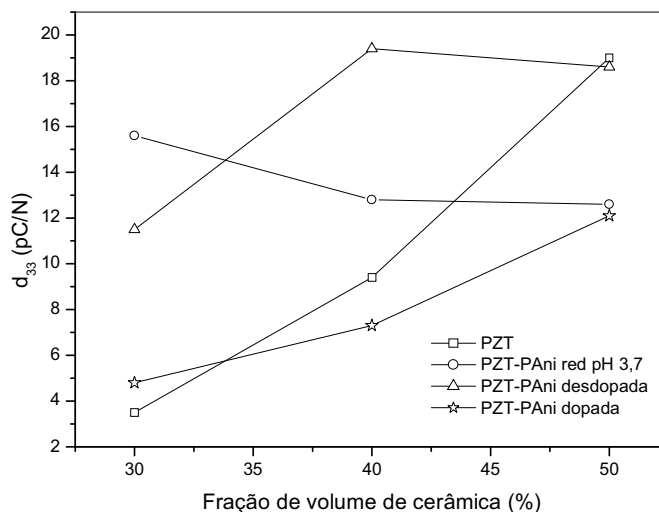


Figura 45 - d_{33} x conteúdo de cerâmica – polarizados sob 5MV/m á 90°C por 15 minutos.

Entretanto, para filmes parcialmente dopados (pH=3,7) há um decréscimo no coeficiente d_{33} , até que com 50% de conteúdo de cerâmica chega ao mesmo valor que compósitos totalmente dopados. Para o caso dos compósitos desdopados esse decréscimo aparece menos acentuado, com o valor final igualando-se a compósitos preparados com a fase cerâmica pura. O aumento da fase cerâmica recoberta aumenta a conexão dos grãos provocando aumento de canais de condução. Essa por sua vez já possui uma condutividade considerável (especialmente no caso dos filmes com PAni parcialmente dopada), o que promove em vez de uma atenuação do campo coercivo, mais caminhos para o fluxo de cargas, o que dificulta a polarização ou permanência de dipolos polarizados após a aplicação de um campo elétrico externo. A Figura 46 mostra que há aumento de condutividade para os filmes parcialmente redopados (pH=3,7) mesmo após o compósito ter atingido a concentração crítica, justamente explicado pelo aumento de canais de percolação, os quais aparecem com o aumento na concentração de PZT-PAni.

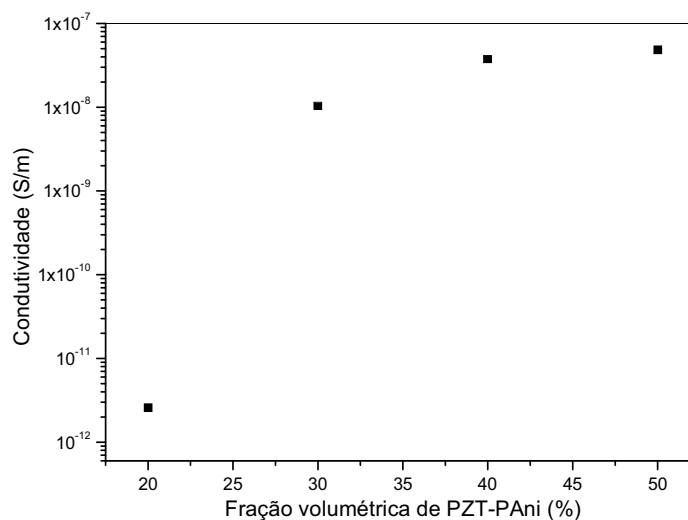


Figura 46 – Condutividade em função da fração de grãos de PZT recobertos com PAni redopada em pH=3,7.

Pelo mesmo fato os filmes totalmente dopados apresentam baixos valores para o coeficiente d_{33} . Ainda nesse caso têm seus valores aumentados com o aumento do conteúdo de PZT-PAni, porque a condutividade já é tão alta da PAni que promove fluxo de cargas mesmo em volumes menores de PZT-PAni. O aumento de PZT-PAni para esse caso aumenta essencialmente a fase ferroelétrica. É possível observar pela Figura 40 que para este caso não há aumento da condutividade.

É importante dizer que os compósitos que contém PAni desdopada apresentaram valores bem superiores aos compósitos sem PAni, e que a proporção com 40% de conteúdo de PZT-PAni desdopada teve o maior valor de d_{33} . Entretanto, o compósito PZT-PAni redopada em pH=3,7 com 30%v de PZT-PAni mostrou um excelente coeficiente d_{33} com baixo conteúdo de cerâmica, tendo esse a vantagem de uma alta flexibilidade.

Para termos de comparação e análise, a Tabela 6 mostra alguns valores de coeficientes de alguns compósitos:

Tabela 6 - Coeficientes piezoelétricos d_{33} de alguns compósitos.

<i>Compósitos</i>	<i>Fração volumétrica de cerâmica (%)</i>	<i>d_{33} (pC/N)</i>
PSTM/PEKK ⁽⁸⁵⁾	50	21
PTCa/PEKK ⁽⁸⁵⁾	50	28
PZT/PU com 1% de grafite ⁽⁸⁶⁾	49	13
PZT/PVC ⁽¹¹⁾	30	6
PZT/PVC ⁽¹¹⁾	50	17
PZT/PVDF com 10% de PAni ⁽³⁹⁾	50	28
PZT-PAni/PVDF redopado em pH=3,7	30	15-20*

*Compósito obtido no presente trabalho. A seguir, será mostrado que o aumento do campo de polarização pode aumentar o coeficiente d_{33} do compósito.

Deve ser observado que a maior parte dos compósitos dispostos na Tabela 6 (e encontrados na literatura) possui alto conteúdo de cerâmica. Como já discutido, a alta inclusão de cerâmica pode prejudicar a flexibilidade e não permitir a fabricação do compósito com conectividade 0-3. Pode ser observado também, que mesmo quando o compósito obtido em nosso trabalho é comparado aos compósitos com 50% de conteúdo cerâmico, os valores são aproximados e que o único compósito disposto na tabela com 30% de inclusão cerâmica (PZT/PVC) possui valor de d_{33} bem inferior.

Por meio da corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) é possível obter o coeficiente piroelétrico p , como já descrito nos procedimentos experimentais. Entretanto é necessário “limpar” essa curva, ou seja, deixá-la livre de efeitos não desejados, tais como a flutuação de cargas espaciais, já que é de interesse somente a contribuição dipolar, pois essa se manterá mesmo após o aquecimento da amostra, desde que a temperatura não supere a de polarização.

A Figura 47 mostra que para o primeiro aquecimento a corrente de despolarização é maior que para os próximos aquecimentos, nos quais a corrente tende a se estabilizar. Essa curva estabilizada é a corrente piroelétrica, ou seja, aquela devida a relaxações dipolares.

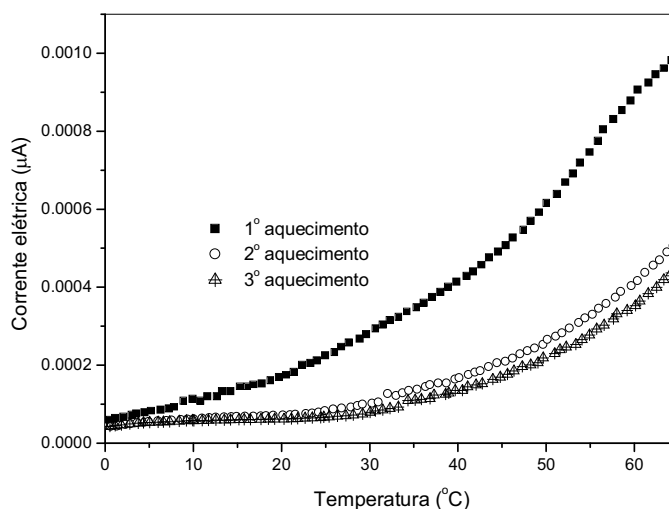


Figura 47 - Corrente de despolarização PZT-PAni/PVDF 30/70v com PAni redopada em pH=3,7.

Assim para o coeficiente piroelétrico é tomado o terceiro aquecimento. A Figura 48 ilustra o comportamento do coeficiente piroelétrico em função da temperatura. Pode-se notar o aumento do coeficiente com o aumento da temperatura, algo esperado já que com o aumento da temperatura existe um ganho de mobilidade de portadores de carga, ou seja, um aumento da corrente.

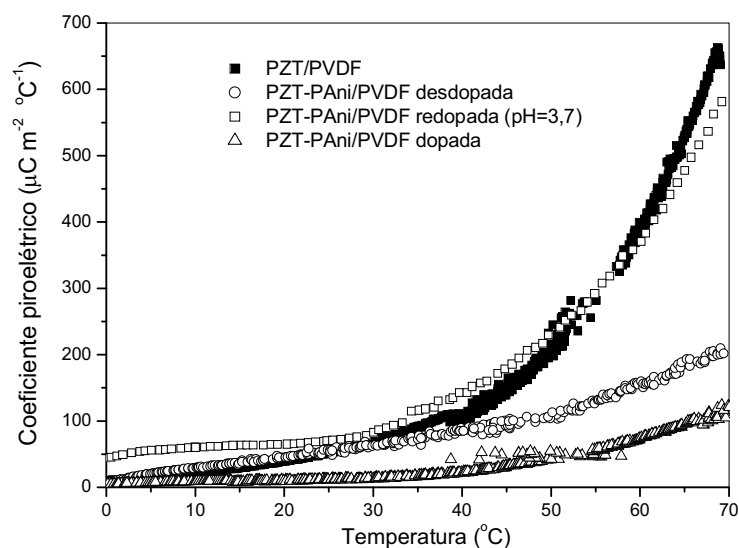


Figura 48 - Coeficiente piroelétrico de compostos com 30% em volume de PZT-PAni.

Podem ser observados baixos valores do coeficiente piroelétrico para os compostos PZT-PAni/PVDF totalmente dopados. Esse efeito é esperado, já que como foi discutido, sua polarização é atrapalhada pela alta condutividade dos filmes.

Para os compósitos PZT/PVDF e PZT-PAni/PVDF desdopada na faixa de 0 a 40°C o comportamento dos coeficientes piroelétricos são similares. Já o compósito PZT-PAni/PVDF redopado (pH=3,7) nessa faixa de temperatura possui valores maiores. Em temperaturas superiores a 40°C, o compósito com PAni desdopada tem pouco aumento do coeficiente piroelétrico com o aumento da temperatura, enquanto os compósitos PZT/PVDF e PZT-PAni/PVDF redopado passam a ter comportamento semelhante, sofrem uma elevação acentuada.

Em relação ao conteúdo de PZT-PAni, pode ser observado (Figura 49) que o coeficiente piroelétrico com 30% de PZT-PAni mostrou-se maior quando comparado ao compósito com 50% de inclusão, na faixa de 0 a 35°C, o que condiz com os resultados obtidos para d_{33} . Como foi discutido, essa redopagem permite um bom equilíbrio dos efeitos de condução e polarização especialmente em filmes com baixo conteúdo de cerâmica recoberta. Com o aumento do conteúdo, pode haver maior conexão dos grãos, o que constitui em um aumento da conexão da fase condutora (aumento dos canais de condução). Em temperaturas superiores a 45°C a resposta piroelétrica do compósito com 50% de PZT-PAni passou a ter maior magnitude, o que provavelmente se deve a efeitos de condução garantido pela fase altamente condutora percolada.

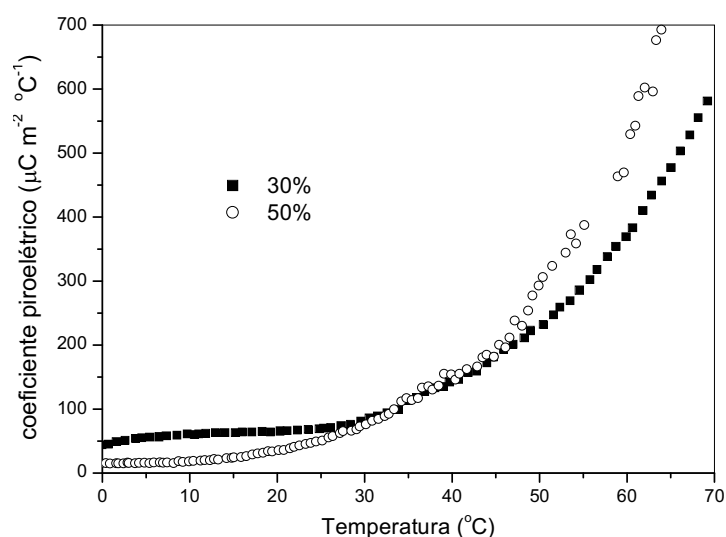


Figura 49 - Coeficiente piroelétrico de compósito PZT-PAni/PVDF com PAni redopada em pH=3,7.

A tabela a seguir mostra o coeficiente piroelétrico de alguns compósitos encontrados na literatura ⁽⁸⁷⁾ e o compósito PZT-PAni/PVDF obtido neste trabalho:

Tabela 7 - Coeficientes piroelétricos de alguns materiais compósitos à temperatura ambiente

<i>Compósitos</i>	<i>Fração volumétrica de cerâmica (%)</i>	<i>p ($\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)</i>
PZT/Epoxy	40	40
BaTiO ₃ /Borracha	30	60
TGS/PVDF	80	90
PT/PVDF	62	130
PZT/PVDF	50	10
PTCa/P(VDF-TrFE)	65	130
PZT-PAni/PVDF redopado em pH=3,7	30	70

Pode ser observado um ótimo valor para o coeficiente piroelétrico do compósito obtido neste trabalho quando comparado a compósitos encontrados na literatura, mesmo em compósitos com alto conteúdo de cerâmica.

Visando a possibilidade da utilização destes materiais como sensores fototérmicos, foram realizados testes, sendo que qualquer dos compósitos analisados mostrou boa resposta como sensor fotopiroelétrico na faixa de frequência abrangida, de 20 a 220 Hz.

Para o material ser empregado como sensor, a relação entre a tensão de saída e a potência de entrada deve ser linear, ou seja, a responsividade deve permanecer constante. E em relação à magnitude da responsividade, ela pode indicar a qualidade do sensor, ou seja, quanto maior esta grandeza, mais sinal de entrada está sendo convertido em sinal de saída. Foram comparadas quatro amostras sendo: duas de PZT/PVDF 30/70v, com uma delas polarizada previamente a um campo de 10 MV/m por 1 hora e outra com campo de 5 MV/m por 15 minutos; uma de PZT/PVDF 50/50v polarizada com 10 MV/m por 1 hora; e uma de PZT-PAni/PVDF 30/70v com PAni redopada em pH=3,7 polarizada com 5 MV/m por 15 minutos. A seguir, a Figura 50 ilustra o comportamento da tensão de saída em função da frequência e da potência de entrada.

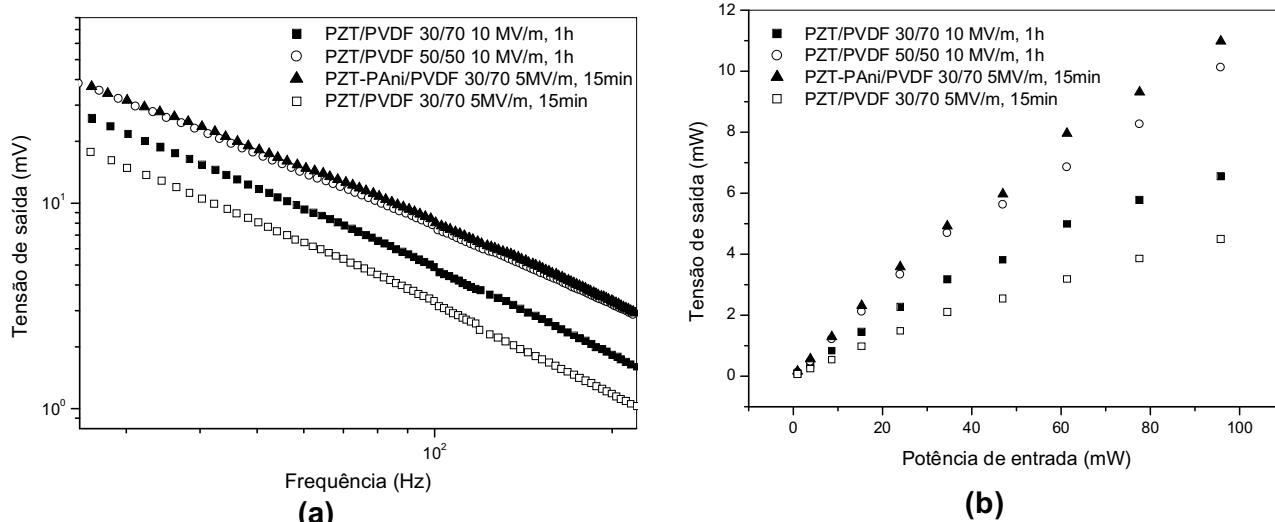


Figura 50 - (a) Tensão de saída em função da frequência e (b) Tensão de saída em função da potência de entrada para diferentes compósitos.

Quando comparados pode-se observar que o compósito com PAni mostrou-se superior em todos os aspectos aos demais compósitos. Apesar do PZT/PVDF 50/50v possuir valores próximos de tensão de saída (Figura 50), o campo elétrico e o tempo empregado para polarizá-lo, além da carga de cerâmica ferroelétrica, foram maiores. E como já visto (e será melhor detalhado a seguir), sem a fase condutora presente no compósito, estas condições têm que ser realmente maiores para obter melhores propriedades de eletroatividade. Pode-se observar facilmente este fato quando comparados os dois compósitos PZT/PVDF 30/70 em volume. O compósito polarizado em maiores campo e tempo mostraram tensão de saída (ou responsividade) maior. Ainda comparando os compósitos com carga de 30% de PZT ou PZT-PAni, o segundo apresenta resultados bem superiores de tensão de saída.

Além de maiores valores de tensão de saída, os compósitos com grãos recobertos não sugerem saturação em relação à potência de entrada, enquanto os compósitos sem PAni a indicam em potências acima de 35 mW. Ao ser submetido à radiação incidente modulada, a temperatura do elemento piroelétrico oscila na mesma frequência. A atividade piroelétrica está associada à taxa de variação da temperatura. A polarização está associada às cargas elétricas superficiais que se alojam na superfície do material piroelétrico. Ao aumentar a potência da radiação incidente o número de cargas livres que se deslocam para a superfície aumenta, até que não haja mais cargas livres para se deslocar, nesse momento diz-se que o sensor está saturado, ou seja, não responde ao aumento da radiação incidente ⁽⁵⁶⁾.

A Figura 51 apresenta um gráfico de tensão de saída por potência de entrada para diferentes frequências de PZT-PAni/PVDF 30/70v redopado em pH=3,7. É possível constatar (já mostrado pela Figura 50) que o sinal elétrico do sensor diminui com a frequência f por $1/f$, como já esperado pela Equação 2.8.1.

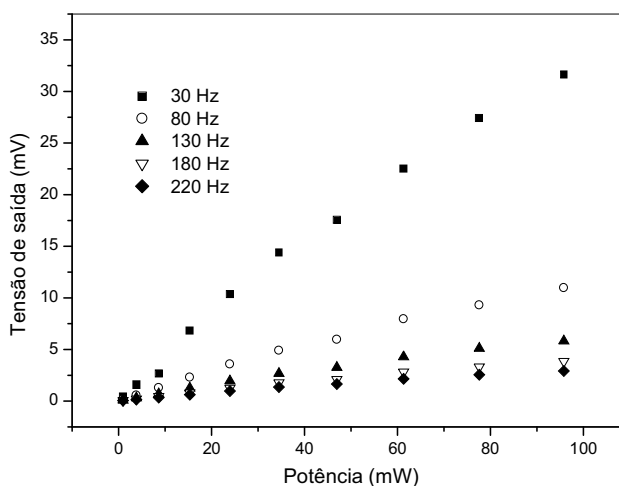


Figura 51 - Tensão de saída em função da potência de entrada para filmes compostos com PZT recoberto com PAni redopada em pH=3,7.

Como o compósito PZT-PAni/PVDF 30/70 em volume com PAni redopada em pH=3,7 mostrou propriedades piezo e piroelétricas otimizadas foi feito um estudo em relação aos fatores que influenciam na polarização desse compósito: tempo, temperatura e campo de polarização. Como referência o mesmo estudo foi feito com amostras PZT/PVDF 30/70v.

Em relação ao tempo de polarização (Figura 52) observa-se para o compósito PZT-PAni/PVDF 30/70v pouca alteração, sendo possível uma polarização consideravelmente alta mesmo em tempos muito pequenos (no caso 1 minuto).

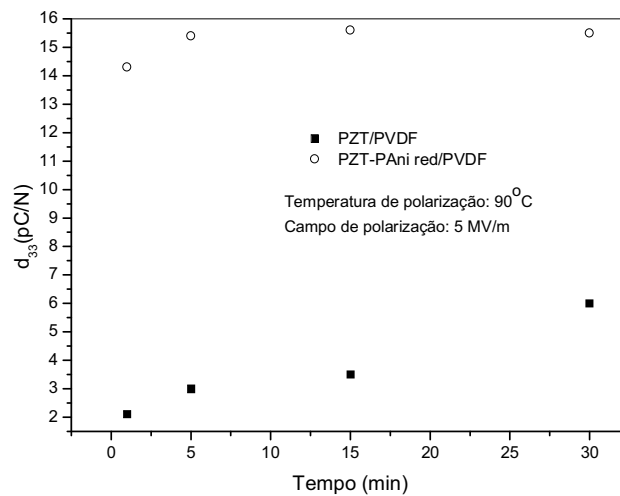


Figura 52 - Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em relação ao tempo de polarização.

Como pode ser observado pela Eq. 2.2.1 o tempo de relaxação pode ser diminuído com o aumento da condutividade do compósito.

Com respeito ao efeito da temperatura de polarização sobre o coeficiente piezoelétrico (Figura 53), é semelhante quando comparados os compósitos com PZT e PZT-PAni, tendo um pico em 90°C. O aumento até essa temperatura sugere que com o aquecimento o meio é amolecido facilitando o alinhamento dipolar. Após essa temperatura o meio passa então a permitir o movimento acentuado de cargas espaciais, atrapalhando o efeito sobre os dipolos ^(2, 28).

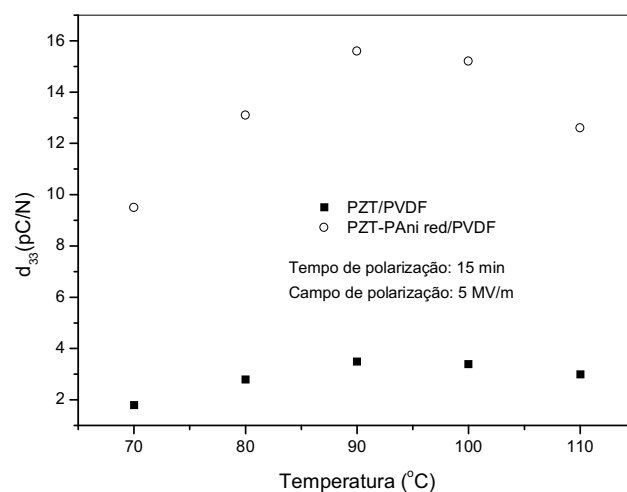


Figura 53 - Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em relação à temperatura de polarização.

A Figura 54 ilustra que o aumento do campo elétrico promove um aumento no efeito de polarização. Entretanto é importante ressaltar que com baixo campo é possível obter uma polarização considerável para os compósitos PZT-PAni/PVDF.

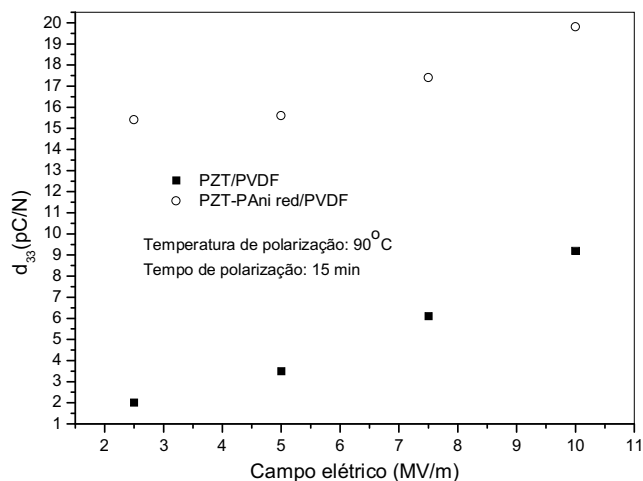


Figura 54 - Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} em relação ao campo elétrico de polarização.

Em relação à resposta do material quando sujeito a um campo AC senoidal, o efeito ferroelétrico pode ser ilustrado pelo laço de histerese em compósitos com 30% de inclusão de cerâmica pura ou recoberta com PAni (Figura 55). As Figuras 55a e 55b ilustram que com o aumento da amplitude do campo elétrico é possível aumentar a polarização remanescente até atingir a polarização de saturação. Pode-se também observar que a polarização remanescente é maior para o compósito com a fase PAni desdopada (Figura 55b) quando comparado com o compósito PZT/PVDF, como esperado, já que o estudo da polarização por meio do coeficiente d_{33} mostrou resultados similares.

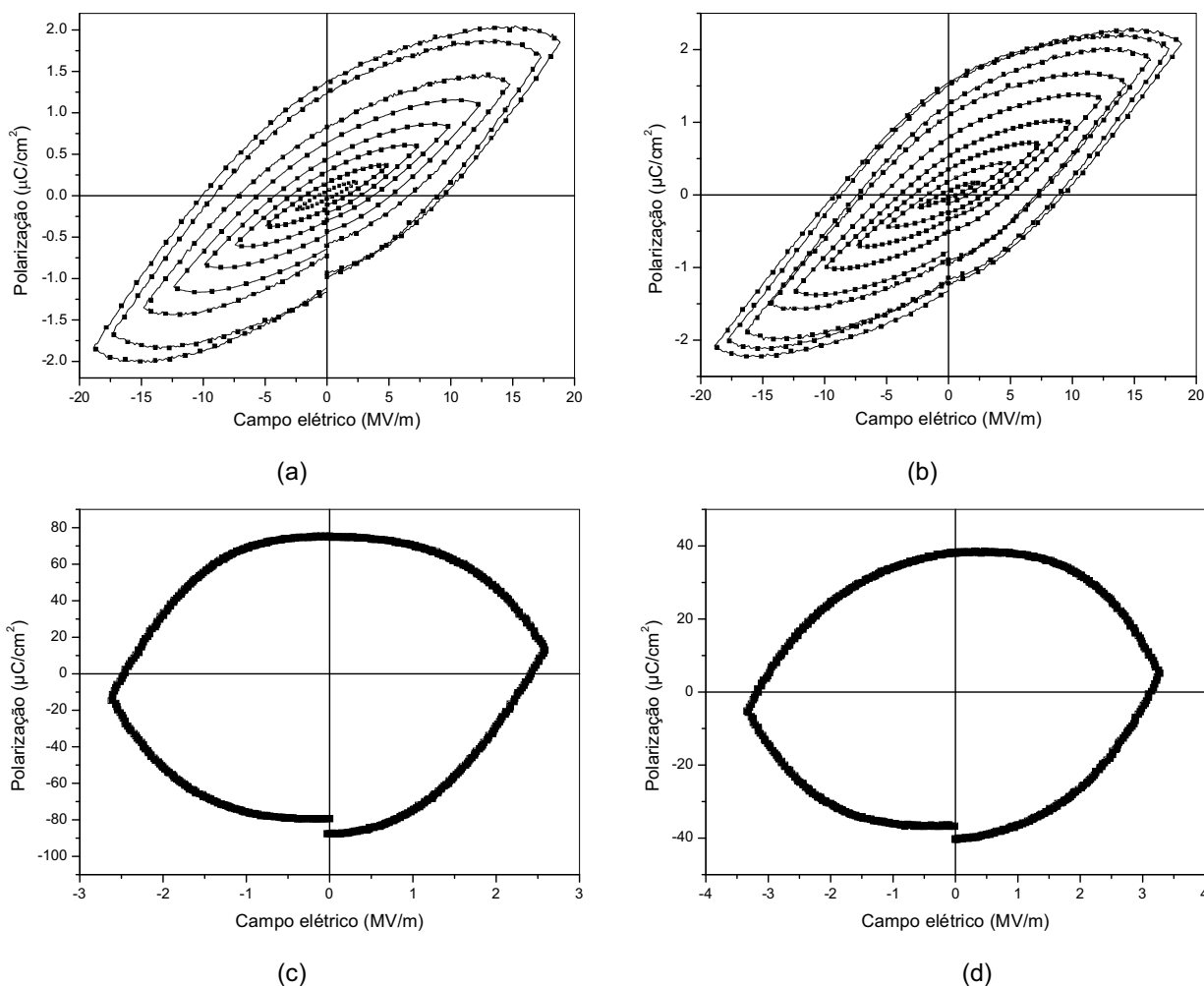


Figura 55 – Histerese ferroelétrica dos compostos com 30% em volume de inclusão cerâmica ou cerâmica recoberta: (a) PZT/PVDF, (b) PZT-PANI/PVDF desdopada (c) PZT-PANI/PVDF dopada e (d) PZT-PANI/PVDF redopado em pH=3,7.

As Figuras 55c e 55d ilustram um grande aumento no eixo de polarização ao custo do arredondamento do laço de histerese. Esse efeito deve-se provavelmente a contribuição de cargas de interface entre polímero e cerâmica^(37, 85), onde no caso do trabalho é encontrada a fase condutora (PANI). A presença dessa fase condutora faz com que o polímero-matriz tenha condutividade apreciável, permitindo condução elétrica na matriz polimérica e aumentando o efeito de arredondamento do laço. Sendo assim para esses casos (c) e (d) o uso do termo “polarização remanescente” torna-se inadequado, já que se refere a fenômenos somados de polarização e condução, não se tratando exclusivamente da relaxação dipolar, ou seja, da fase ferroelétrica. O fato é que apesar de ser comum colocar o eixo das ordenadas como sendo de polarização, este na verdade corresponde ao deslocamento elétrico, ou

seja, a mudança na configuração interna de portadores de carga de um meio material. Para o caso de materiais (dielétricos) puramente (caso ideal) ou aproximadamente polares, o deslocamento elétrico corresponde exatamente ou aproximadamente à polarização. Entretanto, no caso de materiais que apresentam fases mistas (polares e não polares) há efeitos de condução. Tanto que é possível observar mesmo na Figura 55 (a) e (b) pequeno aumento no eixo de polarização, após atingir o campo elétrico máximo (ou mínimo). No caso de materiais com fases condutoras e ainda percoladas o efeito é extremo. Dias e Das-Gupta⁽⁸⁸⁾ propuseram um sistema para medidas reais de histerese, separando os efeitos propriamente característicos de relaxações dipolares, daqueles oriundos de efeitos de condução na matriz polimérica ou também chamados de efeitos capacitivos. Apesar de coerente para o emprego em compósitos, apresentando bons resultados, o método Sawyer-Tower⁽⁸⁹⁾ ainda é comumente utilizado, como o caso deste trabalho. Contudo, o método proposto por Dias e Das-Gupta mostraria valores reais característicos de um laço de histerese típico com polarização remanescente ou campo coercitivo.

O efeito da mudança de tempo de ciclo ou frequência da histerese ferroelétrica pode ser verificado pela Figura 56:

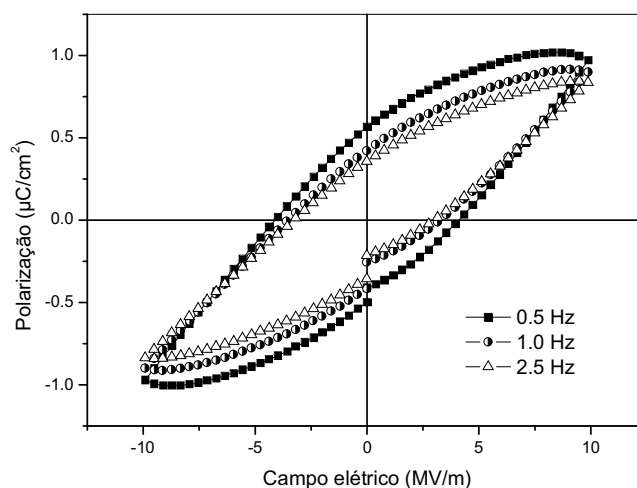


Figura 56 - Diferentes frequências para compósitos PZT-PAni/PVDF desdopada 30/70v.

Pode-se perceber que a polarização remanescente tem seu valor elevado inversamente ao aumento da frequência, já que existe um tempo de relaxação a ser considerado. É claro que como há portadores de cargas distintos no compósito

também existe uma distribuição de tempos de relaxação. Quanto maior o tempo de ciclo, mais tempo disponível para todos os portadores de cargas e consequentemente os dipolos relaxarem.

Poderia ser questionada também a participação do polímero matriz como um material com propriedades ferroelétricas, já que como discutido no tópico 2.7., o PVDF, dependendo de suas condições de síntese ou processamento pode assumir uma fase ferroelétrica (fase β). Apesar do polímero em pó estar na fase apolar, durante o processamento do compósito não há garantias de que ele permaneça nessa configuração. Para tanto, uma medida de histerese de um filme de PVDF obtido nas mesmas condições do compósito é apresentada na figura a seguir:

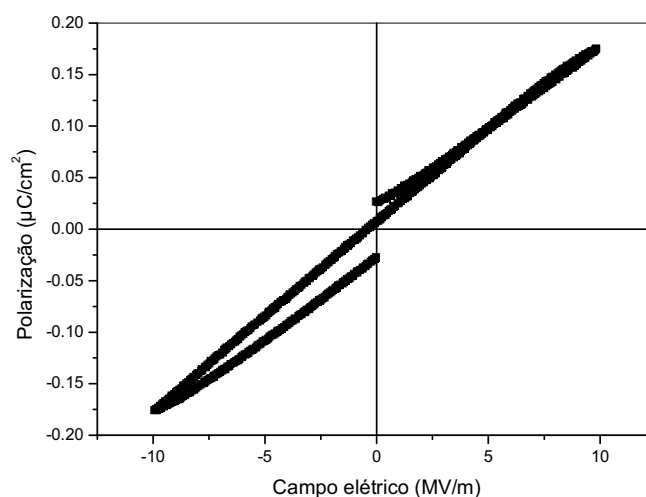


Figura 57 – Medida de histerese ferroelétrica do PVDF.

A Figura 57 ilustra que o laço de histerese não é configurado, revelando um material não ferroelétrico.

O estudo das propriedades elétricas de qualquer material remete sempre à espectroscopia de impedância, já que nesse tipo de medida é possível a distinção de portadores de cargas pelas diferentes faixas de frequência. Entretanto, a faixa de frequência abrangida compreende frequências altas, especialmente para o caso de polímeros.

A Figura 58 ilustra os compósitos com 30% de conteúdo cerâmico ou cerâmica-PAni. Facilmente pode ser observado o aumento da constante dielétrica (ou permissividade relativa) com o aumento da condutividade.

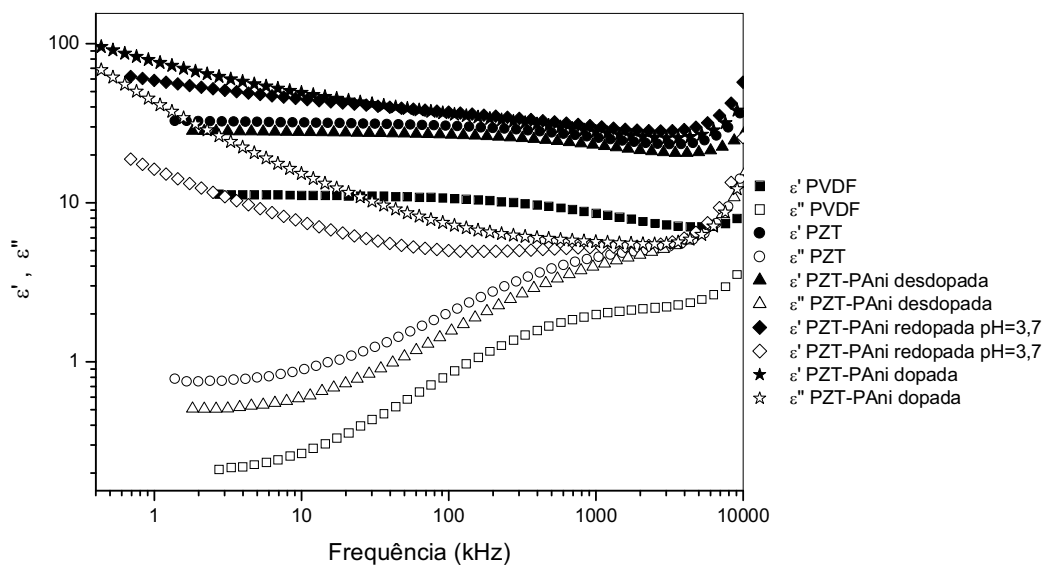


Figura 58 - Permissividade e fator de perda relativos em função da frequência para diferentes compósitos na proporção 30/70 em volume de grãos de inclusão / matriz polimérica.

Wong e Shin ⁽¹⁴⁾ mostraram que o aumento da permissividade dielétrica da matriz polimérica pode aumentar a atividade piezoelétrica do compósito. O ponto importante a ser salientado é que a ação do campo de polarização E_c , de acordo com a Equação 4.3.1, no grão cerâmico é principalmente controlado pela constante dielétrica da matriz polimérica porque em geral a permissividade do polímero é muito inferior que a da cerâmica. Para um campo elétrico aplicado E_0 que se pode escrever:

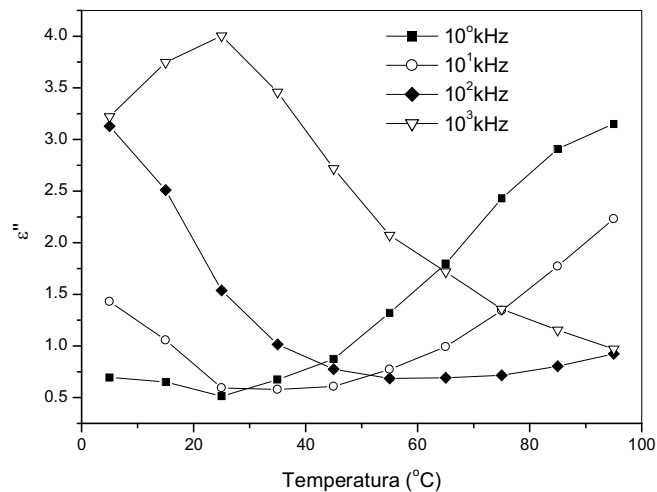
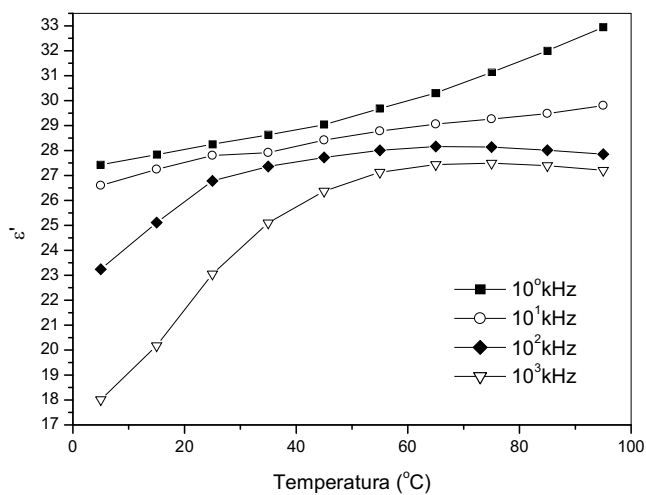
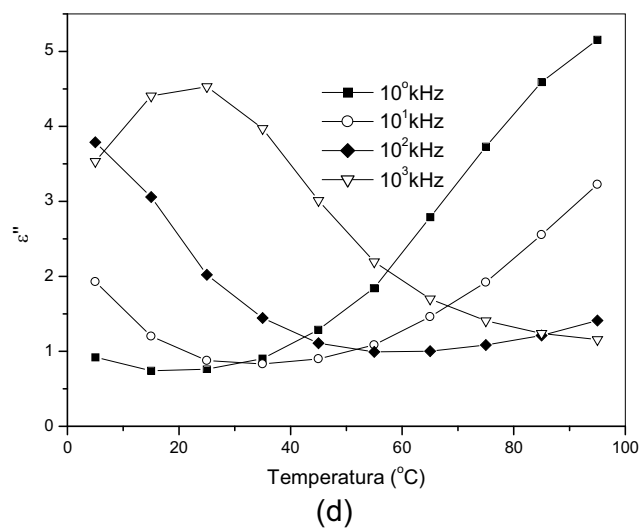
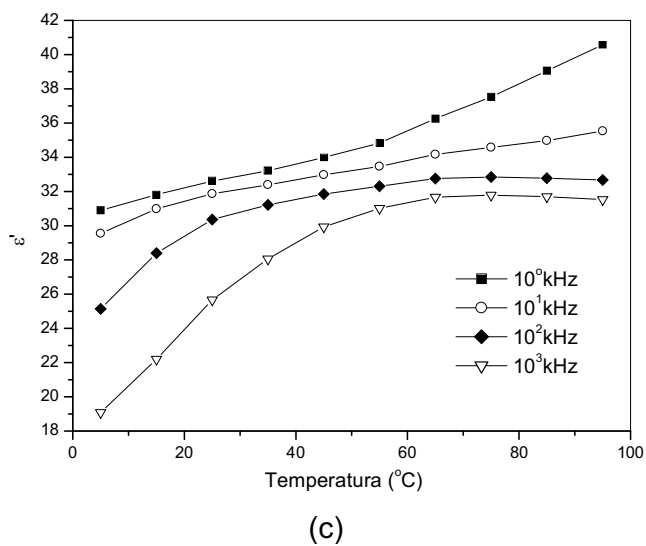
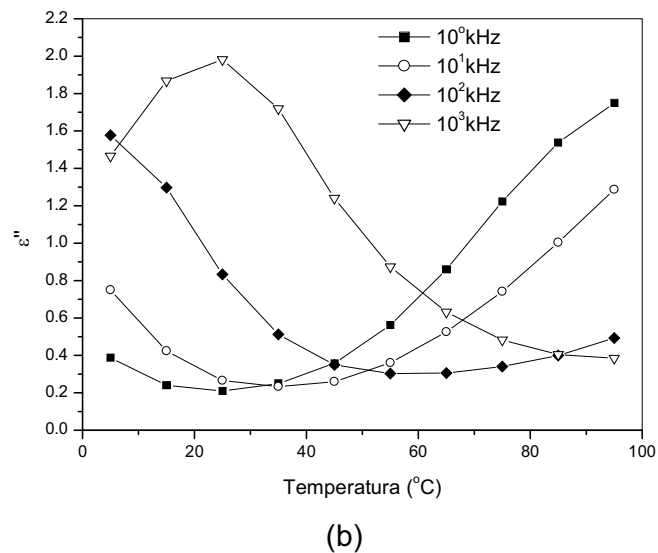
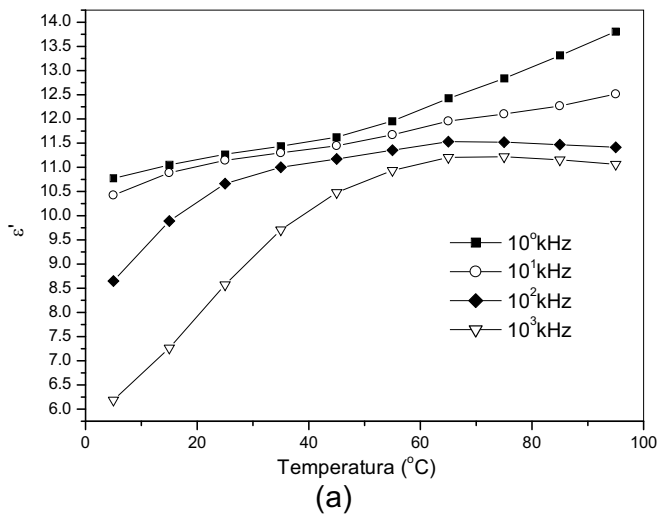
$$E_c = \frac{3\varepsilon_p}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_p} E_0 \quad \text{Eq.4.3.1}$$

Então aumentando a permissividade da matriz polimérica, o campo efetivo de polarização deve ser elevado, o que explica o aumento da eletroatividade no compósito com fase condutora.

Também é possível observar para baixas frequências tendências a picos de relaxação, tanto para ε' quanto para ε'' , indicando contribuições de cargas espaciais.

A seguir é mostrado o comportamento da constante dielétrica em função da temperatura para os filmes. As Figuras 59 (a) e (b) mostram a relaxação- β , típica do PVDF na fase α caracterizando movimento de unidades estruturais e relaxações α , caracterizadas por movimentos cooperativos de segmentos de cadeias macromoleculares ^(63, 64). As mesmas relaxações características do PVDF podem ser observadas para os compósitos 30% em volume de PZT (Figuras 59 (c) e (d)), e de

PZT-PAni desdopada (Figuras 59 (e) e (f)). Apenas as magnitudes de ε' e ε'' são aumentadas.



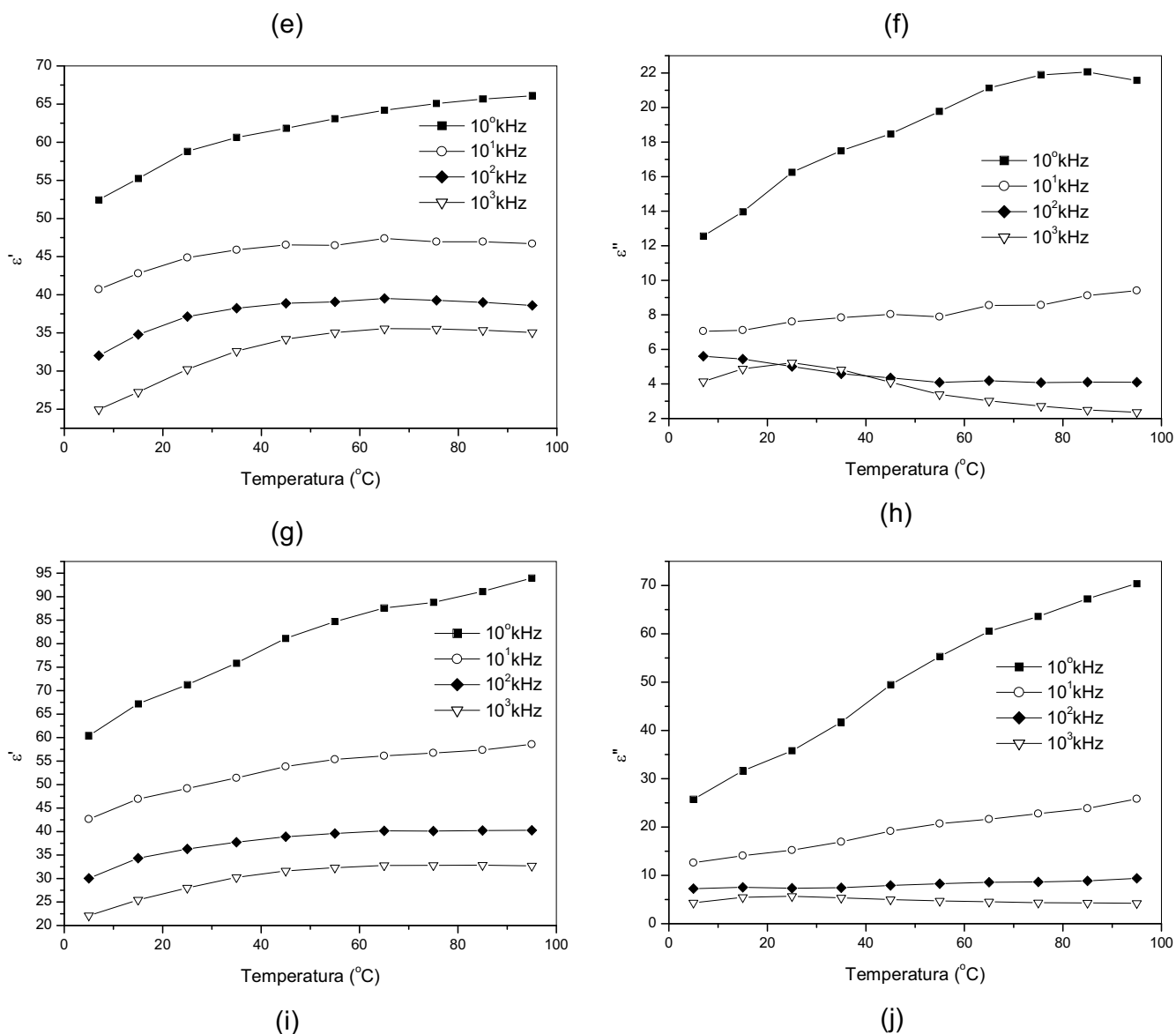


Figura 59 – Permissividade e fator de perda relativos em função da temperatura. À esquerda permissividades relativas: (a) PVDF, (c) PZT/PVDF 30/70, (e) PZT-PAni/PVDF desdopado, (g) PZT-PAni/PVDF redopado em pH=3,7 e (i) PZT-PAni/PVDF dopado. À direita fator de perdas relativos: (b) PVDF, (d) PZT/PVDF 30/70, (f) PZT-PAni/PVDF desdopado, (h) PZT-PAni/PVDF redopado em pH=3,7 e (j) PZT-PAni/PVDF dopado.

Em relação aos compósitos com os grãos recobertos parcialmente e totalmente dopados, pode-se observar comportamento distinto ao PVDF puro, além de grande aumento nas magnitudes de ϵ' e ϵ'' . Apesar de alguma característica de relaxação, especialmente para os compósitos com PAni redopada em pH=3,7, para frequências mais altas (Figuras 59 (g) e (h)), quando totalmente dopados Figuras 59 (i) e (j)), ϵ' e ϵ'' , mostram-se praticamente em função crescente com a temperatura, notoriamente observado quando as oscilações de campo são menores. Este fato se

deve a alta condução e polarizabilidade destes compósitos, o que explica também o arredondamento dos laços de histerese.

Como já discutido, o modelo de Poon-Shin ⁽⁴⁶⁾ (Eq.2.5.2) tem mostrado ótimos resultados para compósitos de conectividade 0-3. A Figura 60 ilustra o modelo aplicado para compósitos PZT/PVDF 20/80v e 30/70v e PZT-PAni/PVDF 20/80v e 30/70v com PAni redopada em pH=3,7.

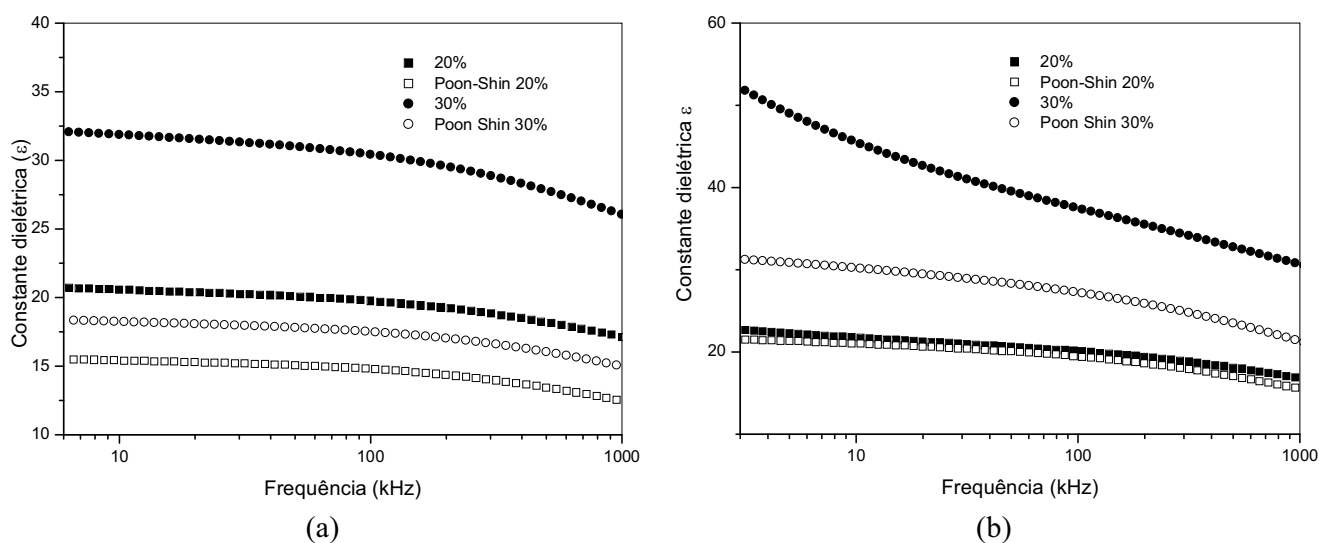


Figura 60 - Modelo de Poon-Shin para compósitos: (a) PZT/PVDF 20/80v e 30/70v e (b) PZT-PAni/PVDF 20/80v e 30/70v.

Pode ser observado que o modelo não é ajustável ao compósito bifásico (PZT/PVDF). Isto se deve ao fato já mencionado no tópico de a permissividade do polímero ser muito baixa em relação ao PZT, resultando numa desigualdade dielétrica significativa nos compósitos de cerâmica / polímero ^(37, 38). Entretanto, para compósitos trifásicos, com a inclusão de 20% de PZT recoberto com fase condutora a curva experimental do compósito e a prevista pelo modelo são semelhantes, ou seja, o modelo é bem ajustável. Em trabalhos recentes Ploss e colaboradores ^(13, 47, 48) têm mostrado bons resultados para tal modelo, com a inclusão de uma terceira fase condutora. Isso porque é possível diminuir a desigualdade dielétrica com incorporação de condução contínua como indicado na Eq. 2.5.5. Porém quando se trata de compósitos com inclusão de 30% de PZT-PAni a curva experimental diverge da teórica. Isso porque compósitos com essa proporção não se tratam mais exclusivamente de compósitos com conectividade 0-3, como já visto nas imagens de

FEG (Figuras 37 e 38) e também nos gráficos de condutividade por conteúdo de PZT-PAni (Figura 40), e o modelo parte da condição de compósitos com tal conectividade. Assim o modelo torna-se mais um indicativo de não tratar-se de compósitos com tal conectividade.

Capítulo V

*“O impossível existe até quando alguém
duvide dele e prove o contrário.”*

Albert Einstein

5 CONCLUSÃO

Grãos cerâmicos de PZT foram recobertos por polianilina durante a síntese (polimerização) da mesma e as melhores condições para sua preparação foram encontradas.

Foi possível verificar o recobrimento parcial dos grãos cerâmicos pela polianilina e também a quantificação das fases relativas ao PZT e à PANi. A razão volumétrica PANi/PZT foi de 0.058.

O PZT não sofreu qualquer efeito degradativo no preparo em solução ácida dos grãos cerâmicos recobertos.

Compósitos de grãos de PZT recobertos com PANi em matriz de PVDF foram obtidos, tendo sua condutividade alterada pelo grau de protonação da PANi. Controlando a condutividade da matriz polimérica os coeficientes piezo e piroelétricos podem ser aumentados devido à alta eficiência no processo de polarização. Porém, se a fração de volume de grãos cerâmicos recobertos fica muito alta, a eficiência de polarização abaixa devido à maior condutividade.

O limiar de percolação para tais compósitos encontra-se entre 20 e 30% de inclusão de PZT-PANi. Os melhores resultados para as propriedades de eletroatividade são encontrados acima do limiar de percolação.

Compósitos com PANi disposta separadamente aos grãos em matriz PVDF também foram preparados, com o intuito de serem comparados aos compósitos

preparados com grãos recobertos. Estes compósitos apresentaram limiar de percolação entre 0,5 e 1% em volume de PANi. Acima da concentração crítica torna-se impossível a polarização dessas amostras, não podendo ser exploradas suas propriedades de eletroatividade. Assim a grande vantagem de sistemas com grãos recobertos é garantir a proximidade de canais de condução (ou polarização) com o grão, além de impossibilitar a percolação da fase condutora se o compósito exibir conectividade 0-3.

O compósito com PZT-PAni redopada (e estabilizada) em solução de HCl com pH igual a 3,7 mostrou os resultados mais expressivos de d_{33} e coeficiente piezoelétrico para amostras com baixo conteúdo cerâmico (30% em volume) e excelentes resultados mesmo quando comparado a compósitos encontrados na literatura com alto conteúdo de cerâmica. Tal compósito também mostrou boa resposta como sensor de radiação infravermelha.

As grandes vantagens obtidas usando compósitos com condutividade controlada são principalmente o tempo mais curto e o campo elétrico inferior usado para a polarização.

Em compósitos com grãos recobertos com fase condutora, o modelo de Poon-Shin é bem ajustável abaixo da concentração crítica (PZT-PAni/PVDF 20/80v). Acima do limiar de percolação o compósito já não apresenta conectividade puramente 0-3, o que é condição para o ajuste do modelo. Portanto, para tal caso não é possível o ajuste.

Enfim, o trabalho abre margem para o estudo de limites onde a conectividade 0-3 é válida, por intermédio do recobrimento por fase condutora e estudos de limiares de percolação, e também aplicações do modelo de Poon-Shin.

Capítulo VI

*"No meio de toda dificuldade, sempre
existe uma oportunidade"*

Albert Einstein

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Novos compósitos com grãos cerâmicos recobertos com PANi disperso em matriz polimérica podem ser obtidos, ou seja, podem ser alteradas matriz polimérica e grãos cerâmicos (incluindo a nova classe de materiais ferroelétricos livres de chumbo⁽⁹⁰⁾).

Estudo de limiares onde a conectividade 0-3 é válida pode ser desenvolvido alterando polímero-matriz, cerâmica e forma de obtenção dos compósitos.

Uso destes materiais para aplicações como sensores de radiação, atuadores ou transdutores, ou mesmo para "geração" de energia "limpa"⁽⁵⁰⁾.

Testes destes compósitos com fase condutora para encontrar os parâmetros reais de uma curva de histerese típica, empregando o método experimental sugerido por Dias e Das-Gupta⁽⁸⁸⁾.

Estudo específico das interações entre a PANi e o PZT, as quais mantêm a estabilidade do sistema (grão recoberto) e a resistência da PANi aderida a ataques químicos e físicos (radiação na faixa do ultrassom, por exemplo).

REFERÊNCIAS

1. OR, Y. T. et al. Polarization behavior of ferroelectric multilayered composite structures. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 93, n. 7, p. 4112-4119, 2003.
2. FURUKAWA, T.; ISHIDA, K.; FUKADA, E. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 50, n. 7, p. 4904-4912, 1979.
3. SAKAMOTO, W. K.; KANDA, D. H. F.; DAS-GUPTA, D. K. Dielectric and pyroelectric properties of a composite of ferroelectric ceramic and polyurethane, **Materials Research Innovation**, New York, v. 5, n. 6, p. 257-260, 2002.
4. WHITE, J. R. et al. Piezoelectric paint: ceramic-polymer composites for vibration sensors, **Journal of Materials Science**, Dordrecht, v. 39, n. 9, p. 3105-3114, 2004.
5. CLEGG, W. W.; JENKINS, D. F. L.; CUNNINGHAM, M. J. The preparation of piezoceramic-polymer thick films and their applications as micromechanical actuators. **Sensors and Actuators A – Physical**, Lausanne, v. 58, n. 3, p. 173-177, 1997.
6. SAKAMOTO, W. K. et al. Ferroelectric ceramic/polymer composite for measuring X-ray intensity in the ortovoltage range. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE APPLICATIONS OF FERROELECTRICS, 16., 2007, Nara. **Proceedings...** Nara: [s.n.], 2007. p. 273-275.
7. DIAS, C. J. et al. Recent Advances in Ceramic-polymer Composite Electrets. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Piscataway, v. 11, n.1, p. 35-39, 2004.
8. SAKAMOTO, W. K. et al. PTCa/PEEK composite acoustic emission sensors. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Piscataway, v. 13, n. 5, p. 1177-1182, 2006.
9. ARBATTI, M.; SHAN, X.; CHENG, Z. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 19, n. 10, p. 1369-1372, 2007.

10. PELÁIZ-BARRANCO, A. Modeling of dielectric relaxation response of ceramic/polymer composite based on lead titanate. **Scripta Materialia**, Oxford, v. 54, n. 1, p. 47-50, 2006.
11. LIU, X. –F. et al. Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites. **Materials Science and Engineering B – Solid State Materials for advanced Technology**, Lausanne, v. 127, n. 2-3, p. 261-266, 2006.
12. SAKAMOTO, W. K.; DE SOUZA, E.; DAS-GUPTA, D. K. Electroactive properties of flexible piezoelectric composites. **Materials Research**, São Carlos, v. 4, n. 3, p. 201-204, 2001.
13. PLOSS, B.; WONG, Y. W.; SHIN, F. G. Pyroelectric ceramic/polymer composite with electrically conducting matrix material. **Ferroelectrics**, Oxon, v. 325, p. 165-169, 2005.
14. WONG, C. K.; SHIN, F. G. Effect of electrical conductivity on poling and the dielectric, pyroelectric and piezoelectric properties of ferroelectric 0-3 composites. **Journal of Materials Science**, New York, v. 41, n. 1, p. 229-249, 2006.
15. HIPPEL, A. R. V. **Dielectrics Materials and Applications**. London: Chapman and Hall, 1955. 438 p.
16. SALMAZO, L. O.; ALVES, W.; NOBRE, M. A. L. **Materias dielétricos – Correlação: propriedades e defeitos**. Presidente Prudente: Unesp, 2008. Disponível em:
<<http://www2.prudente.unesp.br/isisdraw/Eletroceramicas/Apostila%20Materiais%20Diel%C3%A9tricos%20Parte%20A.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2008.
17. ORLANDI, M. O. **Caracterização de sistemas varistores a base de SnO₂ – MnO₂**. 2002. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
18. COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I: alternating current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 9, n. 4, p. 341-351, 1941.

19. COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics II: direct current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 10, n. 2, p. 98-105, 1942.
20. COLE, R. H. Relaxation processes in dielectrics. **Journal of Cellular and Comparative Physiology**, New York, v. 66, n. 3, p. 13-25, 1965.
21. JONSCHER, A. K. The universal dielectric response. **Nature**, Londres, v. 267, n. 5613, p. 673-679, 1977
22. REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. Rio de Janeiro: Campus, 1982. 516 p.
23. MACHADO, K. D. **Teoria do eletromagnetismo**. 3. ed. Ponta Grossa: UEPG, 2004. v. 1, 929 p.
24. KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 578 p.
25. CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 587 p.
26. LEWIS T. J. The Piezoelectric Effect. In: CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA (CEIDP), 2005, Nashville. **Proceedings...** Nashville: [s.n.], 2005. p. 717-720.
27. KAGESAWA, S. T. S. **Estudo das propriedades piezo e piroeletricas de compósitos PU/PZT**. 1997. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 1997.
28. SOUZA, E. **Otimização do processo de polarização de um compósito piezoelétrico com adição de fase condutora**. 2000. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2000.
29. APC INTERNATIONAL. **Piezoelectricity**. Mackeyville, 2008. Disponível em: <http://www.americanpiezo.com/piezo_theory/>. Acesso em: 12 set. 2008.
30. FURUKAWA, T. Piezoelectricity and piroelectricity in polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insolation**, Wako, v. 24, n. 3, p. 375-394, 1989.

31. SAKAMOTO, W. K. **Preparo e caracterização de compósitos polímero/cerâmica e sua aplicação como sensor de pressão e temperatura.** 1999. 65 f. Tese (Livre docência na área de Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 1999.
32. EIRAS, J. A. **Materiais piezoelétricos.** [S.l.: s.n., 2008]. Disponível em: <br.geocities.com/gildernader/capitulos/Capitulo2_Materiais_Piezoelétricos.pdf>. Acesso em: 09 nov. 2008.
33. DATE, M.; FURUKAWA, T.; FUKADA, E. Dipolar orientation and hysteresis in polyvinylidene fluoride. **Journal of Applied Physics**, Wako, v. 51, n. 7, p. 3830-3833.
34. SKINNER, D. P.; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E. Flexible composite transducers. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 13, n. 6, p. 599-607, 1978.
35. NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 13, n. 5, p.525-523, 1978.
36. TRESSLER, J. F. et al. Functional composites for sensors, actuators and transducers. **Composites: Part A**, Oxford, v. 30, n. 4, p.477-482, 1999.
37. LAU, S. T. et al. A poling study of lead zirconate titanate/polyurethane 0-3 composites. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 102, n. 4, 04410.1-04410.4, 2007.
38. SA-GONG, G. et al. Poling flexible piezoelectric composites. **Ferroelectrics Letters Section**, Berks, v. 5, n. 5, p. 131-142, 1986.
39. RENXIN, X. et al. Dielectric and piezoelectric properties of 0-3 PZT/PVDF composite doped with polyaniline. **Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition**, Wuhan, v. 21, n. 1, p. 84-87, 2006.
40. DEL CASTILHO-CASTRO, T.; CASTILHO-ORTEGA, M. M.; HERRERA-FRANCO, P. J. Electrical, mechanical and piezo-resistive behavior of a polyaniline/poly (n-butyl methacrylate) composite. **Composite Part A – Applied Science and Manufacturing**. Oxford, v. 40, n.10, p. 1573-1579, 2009.

41. CHAU, K. H.; WONG, Y. W.; SHIN, F. G. Enhancement of piezoelectric and pyroelectric properties of composite films using polymer electrolyte matrix. **Applied Physics Letter**, Melville, v. 91, n. 25, p. 252910-253100, 2007.
42. WEI, N. et al. Effect of electrical conductivity on the polarization behavior and pyroelectric, piezoelectric property prediction of 0-3 ferroelectric composites, **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 40, n. 9, p. 2716-2722, 2007.
43. FURUKAWA, T.; FUJINO, K.; FUKADA, E. Electromechanical Properties in the Composites of Epoxy Resin and PZT Ceramics. **Journal of Applied Physics**, Minato-Ku, v. 15, n. 11, p. 2119-2129, 1976.
44. YAMADA, T.; UEDA, T.; KITAYAMA, T. Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/ polymer composite. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, v. 53, n. 6, p. 4328-4332, 1982.
45. CHEW, K. H. et al. Primary and secondary pyroelectric effects of ferroelectrics 0-3 composites. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 94, n. 2, p. 1134-1145, 2003.
46. POON, Y. M.; SHIN, F. G. A simple explicit formula for the effective dielectric constant of binary 0-3 composites. **Journal of Materials Science**, Dordrecht, v. 39, n. 4, p. 1277-1281, 2004.
47. PLOSS, B.; PLOSS, B.; SHIN, F. G. A general formula for the effective pyroelectric coefficient of composites. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Piscataway, v. 13, n. 5, p. 1170-1176, 2006.
48. PLOSS, B.; KRAUSE, M. Optimized pyroelectric properties of 0-3 composites of PZT particles in polyurethane doped with lithium perchlorate. **IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control**, Jena, v. 54, n. 12, p. 2479-2481, 2007.
49. LAM, K. S. et al. Dielectric and pyroelectric properties of lead zirconate titanate/polyurethane composites. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 96, n. 7, p. 3896-3899, 2004.
50. REN, K. et al. Single Crystal PMN-PT/Epoxy 1-3 Composite for Energy-Harvesting Application. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, Piscataway, v. 53, n. 3, p. 631-638, 2006.

51. ESTEVAM, G. P. **Preparo, caracterização e aplicação de compósito PTCa (Titanato de Chumbo modificado com cálcio)/PEEK (poliéter éter cetona) como sensor de radiação**. 2008. 146 f. Tese (Doutorado na área de Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
52. PONTES, W. et al. PZT for measuring energy fluence rate of X-ray used in superficial cancer therapy. **Instrumentation Science & Technology**, Philadelphia, v. 38, n. 3, p. 210-219, 2010.
53. SAKAMOTO, W. K.; KAGESAWA, S. T. S.; MELO, W. L. B. Voltage responsivity of pyroelectric sensor. **Sensor and Actuators A - Physical**, Lausanne, v. 77, n. 3, p. 28-33, 1999.
54. MENDIOLA, J.; ALEMANY, C.; DEFRUTOS, J. Improvement of lead titanate ceramic for infrared detectors. **Sensors and Actuators A - Physical**, Lausanne, v. 37-8, p. 516-518, 1993.
55. COELHO, T. M. **Aplicação de métodos fototérmicos para o estudo de materiais: filme poliméricos, corantes alimentícios e hidroxiapatita natural**. 2005. 136 f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.
56. DIAS, C. J. M. M. **Ferroelectric composites for pyro- and piezoelectric applications**. 1994. 235 f. Thesis (PhD) - School of Electronic Engineering and Computer Systems, University of Wales, Bangor, 1994.
57. BUNDE, A; DIETERICH, W. Percolation in Composites. **Journal of electroceramics**, Dordrecht, v. 5, n. 2, p. 81-92, 2000.
58. BALBERG, I. et al. Percolation and tunneling in composite materials. **International Journal of Modern Physics B**, Singapore, v. 18, n. 15, p. 2091-2121, 2004.
59. BERKOWITZ, B; EWING, R. P. Percolation theory and network modeling applications in soil physics. **Surveys in geophysics**, Dordrecht, v. 19, n. 1, p. 23-72, 1998.
60. GASPAROTTO, G. et al. Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, p. 110-115, 2003.

61. LEITE, E. R. et al. Mechanism of phase formation in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ synthesized by a partial oxalate method. **Journal of the American Ceramic Society**, São Carlos, v. 79, n. 6, p. 1563-1568, 1996.
62. LOVINGER, A. J. **Developments in crystalline polymers-1**. London: Applied Science Publishers, 1982. p. 195-273.
63. GREGÓRIO, R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physical**, New York, v. 32, n. 5, p. 859-870, 1994.
64. BACHMANN, M. A.; LANDO, J. B. A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, Washington, v. 14, n. 1, p. 40-46, 1981.
65. MALMONGE, L.F. **Caracterização estrutural e elétrica do poli(fluoreto de vinilideno) para aplicação em transdutores**. 1989. 74 f. Dissertação (Mestrado) -Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
66. SONG, D. D.; YANG, D. C.; FENG, Z. L. Formation of beta-phase microcrystals from the melt of PVF2-PMMA blends induced by quenching. **Journal of Materials Science**, London, v. 25, n. 1A, p. 57-64, 1990.
67. CARBECK, J. D.; RUTLEDGE, C. A Method for studying conformational relaxations by molecular simulation: conformational defects in α -Phase poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, Washington, v. 29, n. 15, p. 5190-5199, 1996.
68. TUNCER, E.; WEGENER, M.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Distribution of relaxation times in α -phase polyvinylidene fluoride. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 351, n. 33-36, p. 2917-2921, 2005.
69. FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química nova na escola**, São Paulo, v. 12, n. 11, p. 13-18, 2000.
70. SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_X$. **Journal of the chemical society – chemical communications**, Cambridge, v.1, n.16, p.578-580, 1977.

71. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

72. FAEZ, R. **Blendas de EPDM e polianilina preparadas por mistura mecânica: obtenção de um elastômero condutor**. 1999. 133 f. Tese (Doutorado)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

73. BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

74. WNEK, G. E. A proposal for the mechanism of conduction in polyaniline. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 15, n. 2-3, p. 213-218, 1986.

75. MACDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 18, n. 1-3, p. 28- 290, 1987.

76. JAVADI, H. H. S. Conduction mechanism of polyaniline: effect of moisture. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 26, n. 1, p. 1-8, 1988

77. GINDER, J. M.; EPSTEIN, A. J. Electronic phenomena in polyaniline. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 29, n. 1, p. 395 -400, 1989.

78. SU, W. P.; SCHIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, Philadelphia, v. 42, n. 25, p.1698-1701, 1979.

79. NAGASHIMA, H. N. **Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em polímeros condutivos**. 2000. 116 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

80. MOULTON, S. E. et al. Polymerisation and characterisation of conducting polyanilinenanoparticle dispersions. **Current Applied Physics**, Amsterdam, v. 4, n. 4, p. 402- 406, 2004.

81. ABDIRYIM, T.; XIAO-GANG, Z.; JAMAL, R. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 90, n. 2-3, p. 367–372, 2005.

82. TAO, S.; HONG, B.; KERONG, Z. An infrared and Raman spectroscopy study of polyanilines co-doped with metal ions and H⁺. **Spectrochimica Acta – Part A**, Oxford, v. 66, n. 5, p. 1364-1368, 2007.
83. BOUKAMP, B. A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittancedata of eletrochemical systems. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 20, n. 1, p. 31-44, 1986.
84. SOLOMONS, T.W.G. **Organic chemistry**. 6. ed. New York: Wiley, 1996. v. 1, 415 p.
85. PELÁIZ-BARRANCO, A.; MARIN-FRANCH. Piezo-, pyro, ferro-, and dielectric properties of ceramic/polymer composites obtained from two modifications of lead titanate. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 97, n. 3, p. 034104.1-034104.5, 2005.
86. SAKAMOTO, W. K.; MARIN-FRANCH, P.; DAS-GUPTA, D. K. Characterization and aplication of PZT/PU and graphite doped PZT/PU composite. **Sensor and Actuators A – Physical**, Lausanne, v. 100, n. 2-3, p. 165-174, 2002.
87. DAS-GUPTA, D. K. Ferroelectric composites sensor materials. **Materials engineering**, New York, v. 10, n. 1, p. 97-125, 1999.
88. DIAS, C. J.; DAS-GUPTA, D. K. Hysteresis measurements on ferroelectric composites. **Journal of Applied Physics**, Bangor, v. 74, n. 10, 1993.
89. BOUREGBA, R. et aL. Sawyer–Tower hysteresis measurements on micron sized Pb.Zr,Ti.O₃ capacitors. **Review of scientific instruments**, Melville, v. 74, n. 10, 2003.
90. SAITO, Y. et al. Lead-free piezoceramics, **Nature**, London, v. 432, n. 7013, p. 84-87, 2004.